IR-Untersuchungen von Ionenaustauschern auf Polystyrolbasis insbesondere im Hinblick auf die Ionenhydratation und die Protonenbeweglichkeit

von

Georg Zundel

1961

IR - Untersuchungen von Ionenaustauschern auf Polystyrolbasis insbesondere im Hinblick auf die Ionenhydratation und die Protonenbeweglichkeit

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Georg Zundel
aus
Tübingen

Oktober 1960

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. SCHWAB
2. Berichterstatter: Dr. H. NOLLER

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 2. 61

Die vorliegende Arbeit habe ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Oktober 1958 bis August 1960 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G.-M. SCHWAB,

möchte ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen, für sein stets gezeigtes Interesse, für viele Anregungen und insbesondere für die großzügige Förderung dieser Arbeit von Herzen danken.

Besonders herzlich sei auch gedankt

Herrn Dr. H. NOLLER,

der mir bei der Durchführung dieser Arbeit stets mit Rat und Hilfe beigestanden ist. Zahlreiche wertvolle Anregungen habe ich in Diskussionen mit Herrn A. KOBÖCK und Herrn K. HAAS erhalten.

Ferner danke ich Herrn H. HUBER für die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Gedankt sei insbesondere auch Herrn Dr. H. FRITZ und Mitarbeitern im Anorganischen Institut, deren Hilfsbereitschaft es ermöglichte, auch eine große Zahl Spektren mit LiF-Prisma aufzunehmen.

Für wertvolle Ratschläge bei der Deutung der Ergebnisse danke ich Herrn Professor Dr. Erich SCHMIDT und Mitarbeitern in München, Herrn Dr. E. BIEKERT und Herrn Dr. F. DÖRR in München, Herrn Dr. W. LÜTTKE in Freiburg/Br. und insbesondere Herrn Dr. D. HUMMEL in Köln.

Dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br. danke ich für die Überlassung einiger Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Einräumung des Rechts, meine Untersuchungen am IR-Spektrographen im Organischen Institut der Universität München durchzuführen, zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhalt

Seite

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Tabellen

I. Einleitung und Aufgabenstellung 1

II. Experimentelles, Herstellung und Untersuchung der Proben 3

1) Parameter Ionenart 4
2) Parameter Feuchtigkeit 11
3) Parameter Vernetzungsgrad (Sulfonierungsgrad) 15
4) Ergänzende Untersuchungen 17

a) Das Spektrum des Polystyrols nach (2) 17
b) Das Spektrum der Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösung) nach (2) 17
c) Untersuchungen von Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammonium-Chlorid (wäßrige Lösung) 17
d) Untersuchung von Toluolsulfonsäureanhydrid 18
e) Sonstige Spektren 18

Vorschau und Gliederung 19

III. Zuordnung der Banden des Harzskeletts und der Sulfongruppen 20

1) Welche Banden des Polystyrols finden wir im Spektrum der Polystyrolsulfonsäure und dem ihrer Salze wieder? 20
2) Die Banden der Sulfongruppen und des Benzolrings im Bereich 1400 - 1000 cm^{-1} 21
3) Die Bande bei 670 cm^{-1} 25

IV. Sulfonierung des Polystyrols 26

1) Aussagen der Spektren zu Fragen in Zusammenhang mit der Herstellung des Austauschers 26

a) Sulfonierung 28
b) Hydrolyse 28
c) Quellung 29

2) Orientierung der Substituenten 30

V. Das NH_4^+-, das $(CH_3)_4N^+$- und das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion 32

1) Das NH_4^+-Ion 32
2) Das $(CH_3)_4N^+$- und das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion 37

VI. Welche Banden des Wassers haben wir zu erwarten bzw. welche können wir beobachten? 41

VII. Welchen Banden können wir Aussagen zum Problem der Hydratation des Austauschers entnehmen? 46

VIII. Hydratation der Salzformen 47

1) Art der Wasseranlagerung 47

a) Verhältnisse an den Kationen 47
b) Verhältnisse an den Sulfongruppen 51
c) Das Gesamtbild der Wasseranlagerung an die Salzformen bei den von uns untersuchten Feuchtigkeiten 55

2) Zusammenhänge zwischen Eigenschaften des Hydratwassers der Ionen und spezifischen Eigenschaften dieser Ionen 56

a) Hydratwassermenge in Abhängigkeit von der Ionenart 56
b) Lage der Banden des Hydratwassers in Abhängigkeit von spezifischen Ioneneigenschaften, z.B. ihren Radien und ihrer Ladung 57
c) Die Aufspaltung der OD-Valenzschwingung in asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Ionenart 61

Anmerkung zu den Zahlreichen Unterschieden zwischen Banden der Schwingungen von H und D 62

IX. Hydratation der Säureform und Protonenbeweglichkeit 62

1) Zusammenstellung der Beobachtungen 63
2) Welches Bild der Hydratationsverhältnisse der Säureform können wir diesen Beobachtungen entnehmen? 64

a) Der Valenzschwingungsbereich 64
b) Veränderungen an den Banden der $-SO_3^-$-Gruppen 66
c) Die bei der Trocknung entstehenden Banden bei 1350, 1172 und 895 cm^{-1} 68

3) Die Untergrundabsorption (Protonenbeweglichkeit) 72
4) Gesamtbild der Wasseranlagerung an der Säureform einschließlich der Ergebnisse der Protonenbeweglichkeit 77

X. Ein Einfluß des Hydratwassers auf das Harzskelett 78

XI. Vergleich der vorhandenen Vorstellung mit dem von uns entworfenen Bild der Hydratation der Salzformen und der Säureform 80

1) Die in der Literatur vorhandene Vorstellung 80
2) Stimmt das aus der Literatur vorliegende Bild mit unseren Ergebnissen überein? 82
3) Diskussion der Abweichung unseres Bilds von der bisherigen Vorstellung 82

a) Ist die von GLUECKAUF und KITT gezogene Folgerung zwingend? 83
b) Ist unser Befund im Rahmen bekannter Ergebnisse denkbar? 83
c) Sind die experimentellen Befunde von GLUECKAUF und KITT mit unserem Bild verträglich? 84

Zusammenfassung 88

Literatur 90

Anhang: Spektren und Tabellen 98

Abbildungen

Seite

Dissertation:

1 Verschiebung der Interferenzen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Proben; a) H-Form; b) Na-Form 69

2 Die Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit an den Proben (H-Form, Na-Form) 73

3 Integrale Extinktion der Bande der H-Form bei 1350 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1}; Parameter Luftfeuchtigkeit an der Probe 74

4 Veränderung der ≥CH-Valenzschwingung beim Trocknen der Probe (D-Form) (entnommen Abb. 29a, Seite 180) 79

Anhang:

5 H-Form a) H_2O- b) D_2O-gequollen 98 - 99

6 Li-Form a) H_2O- b) D_2O-gequollen 100 - 101

7 Na- " a) H_2O- b) D_2O " 102 - 103

8 K- " a) H_2O- b) D_2O " 104 - 105

9 Rb- " a) H_2O- b) D_2O " 106 - 107

10 Mg-Form a) H_2O- b) D_2O-gequollen 108 - 109

11 Ca- " a) H_2O- b) D_2O- " 110 - 111

12 Ba- " a) H_2O- b) D_2O- " 112 - 113

13 Ammonium-Form a) H_2O- b) D_2O-gequollen 114 - 115

14 $(CH_3)_4N$- " a) H_2O- b) D_2O- " 116 - 117

15 $(C_2H_5)_4N$- " a) H_2O- b) D_2O- " 118 - 119

16 Alkali-Formen OH-Valenzschwingungsbereich 120

17 Erdalkali-Formen OH- " " 121

18 Alkali-Formen H_2O-Scherenschwingungsbereich 122

19 Erdalkali-Formen H_2O " " 122

20 Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius Erdalkali-Formen, H_2O-gequollen 123

21 a) Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius Erdalkali-Formen, teildeuteriert, H_2O-D_2O, OH-Banden 124

21 b) Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius Erdalkali-Formen, teildeuteriert, H_2O-D_2O, OD-Banden 125

22 a) H-Form II, 53% Luftfeuchtigkeit (LiF-Prisma) 127
b) H-Form II, 16% " (LiF- ") 128

23 a) H-Form I, 33% Luftfeuchtigkeit (LiF-Prisma) H_2O-gequollen 129
b) Li-Form f) Mg-Form i) NH_4-Form
c) Na- " g) Ca- " k) $(CH_3)_4N$- "
d) K- " h) Ba- " l) $(C_2H_5)_4N$- "
e) Rb- " 130 - 139

24 a) D-Form I (LiF-Prisma) D_2O-gequollen
b) Li-Form f) Mg-Form i) ND_4-Form
c) Na- " g) Ca- " k) $(CH_3)_4N$- "
d) K- " h) Ba- " l) $(C_2H_5)_4N$- " 141 - 151
e) Rb- "

25 a) H-D-Form (LiF-Prisma) D_2O-, H_2O-gequollen
b) Li-Form f) Mg- Form i) Ammonium-Form
c) Na- " g) Ca- " k) $(CH_3)_4N$- "
d) K- " h) Ba- " l) $(C_2H_5)_4N$- "
e) Rb- " 153 - 163

26 a) Na-Form, versch.Feucht. OH-Valenzschw.Bereich 165
b) Na- " , " " H_2O-Deform.schw.Bereich 167
c) Na- " , " " Bereich 1275 - 650 cm^{-1} 169

27 a) H-Form, versch.Feucht. 10% vern.,OH-Val.schw.Ber. 171
b) H- " , " " 10% " H_2O-Def. " " 173
c) H- " , " " 10% " 1525-1050 cm^{-1} 175
d) H- " , " " 10% " 1050- 650 cm^{-1} 177

28 a) H-Form, versch.Feucht. 6% vern.3800-1950 cm^{-1} 178
b) H- " , " " 6% " 1500- 650 cm^{-1} 179

29 a) D-Form, versch.Feucht. 6% vern.3800-1950 cm^{-1} 180
b) D- " , " " 6% " 1500- 800 cm^{-1} 181

30 a) Na-Form, versch. vernetzte Proben, 33% Luftfeuchtigkeit;
Kurve 1, 5% Vernetzung; Kurve 3,12% Vernetzung 182 - 183
b) Na-Form, versch. vernetzte Proben, 33% Luftfeuchtigkeit;
Kurve 2, 9% Vernetzung; Kurve 4,16% Vernetzung 182 - 183

31 a) H-Form, versch.vernetzte Proben (5%, 9%, 12%) 33% Luftfeuchtigkeit 184 - 185

b) H-Form, versch.vernetzte Proben (5%, 9%, 12%) 71% Luftfeuchtigkeit 184 - 185

32 Na-Form, 7% Luftfeuchtigkeit
Mg- " , kleine Feuchtigkeit,bei Luftfeuchtigk. $\ll$0,1% 186

33 Polystyrolfolie, ungefähr 4,8 μ stark 190 - 191

34 Polystyrolsulfonchlorid 190 - 191

35 a) p-Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösg.) 193

b) o- " (" ") 193

36 a) $(CH_3)_4N$ Cl (wäßrige Lösg.) 194

b) $(C_2H_5)_4NCl$ (" ") 194

37 Toluolsulfonsäureanhydrid 195

38 p-Toluolsulfonsaures Natrium (fest) 196

39 Benzolsulfonsaures " (") 196

40 a) p-Toluolsulfonsäure (fest) 197

b) p- " (Lösg. CS_2) 197

41 p-Toluolsulfonchlorid (Lösg.) 198

42 p-Tolylmethylsulfon (fest) 198

Tabellen

1 Bandenlagen der H_2O-gequollenen Proben (entnommen Abb. 22a und 22b, 23a - 23 l, 6 - 15) 126

2 Bandenlagen der D_2O-gequollenen Proben (entnommen Abb. 24a - 24 l) 140

3 Bandenlagen der teildeuterierten (H_2O-, D_2O-gequollenen) Proben (entnommen Abb. 25a - 25 l) 152

4 a) Ergänzung zu Abb. 26 a 164

b) " " Abb. 26 b und 26 c 166

c) " " Abb. 26 c 168

5 a) Ergänzung zu Abb. 27 a 170

b) " " Abb. 27 b und 27 c 172

c) " " Abb. 27 c und 27 d 174

d) " " Abb. 27 d 176

6 Zuordnung der Banden des Austauschers 187 - 189

7 Zuordnung der Banden des Polystyrols 192

I. Einleitung und Aufgabenstellung

Ionenaustauscher sind Stoffe, welche verschiedene Ionen unter gleichen Bedingungen unterschiedlich leicht aufnehmen. So werden z.B. von Tonen (Montmorillonit, Kaolinit, usw.) NH_4^+-Ionen bevorzugt vor Ca^{++}-Ionen, diese aber ihrerseits bevorzugt vor K^+-Ionen und schließlich K^+-Ionen bevorzugt vor Na^+-Ionen aufgenommen. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Selektivität des betreffenden Stoffs, in unserem Fall des Tones.

Diesem Phänomen des selektiven Ionenaustauschs kommt in der Natur große Bedeutung zu. Hierzu folgende Beispiele: Die Tone des Erdreichs nehmen K^+- bevorzugt vor Na^+-Ionen auf, deshalb wurden im Verlauf der Jahrtausende die Na-Salze ausgewaschen und reicherten sich in den Meeren an, während die K-Salze im Erdreich zurückblieben. Dies hatte zur Folge, daß sich die Fauna in ihrem Stoffwechsel häufig bevorzugt auf K-Salze und nicht auf Na-Salze eingestellt hat. Ferner werden die lebenswichtigen stickstoffhaltigen Ionen von Bestandteilen des Erdreichs vor nahezu allen anderen Ionen bevorzugt aufgenommen. Dies ist für den Haushalt der Natur ebenfalls sehr bedeutungsvoll. Hierdurch gehen diese Ionen und damit der Stickstoff der Pflanzenwelt nicht nach jedem Lebensprozeß verloren, sondern werden gespeichert, bis sie wieder eine neue Pflanzengeneration aufnimmt.

Schon seit langer Zeit machen sich die Menschen den Ionenaustausch zunutze. In der Landwirtschaft werden stickstoffhaltige Salze bei der natürlichen und insbesondere bei der künstlichen Düngung den Böden zugeführt. Würden diese Ionen im Erdreich nicht zurückgehalten, so würde der größte Teil des bei der Düngung verwendeten Salzes längst ausgewaschen sein, bevor es von den Pflanzen aufgenommen werden könnte. Die technische Nutzbarmachung des Ionenaustauschs begann Anfang dieses Jahrhunderts mit der Herstellung von Zeolithen, die neben anderen Verwendungszwecken hauptsächlich der Wasseraufbereitung dienten. Der nächste entscheidende Schritt dieser Entwicklung erfolgte aber erst vor ungefähr 25 Jahren mit der Einführung der Kunstharzaustauscher. Bei diesen handelt es sich um Kunstharzskelette, an welchen austauschaktive Gruppen (—SO_3H bzw. —COOH etc.) verankert sind. Die Verwendungsmöglichkeit dieser Kunstharzaustauscher kann durch entsprechende Variation ihrer Eigenschaften

(z.B. Vernetzung, bzw. Art der austauschaktiven Gruppen) auf die verschiedensten Gebiete ausgedehnt werden. Ein solcher Kunstharzaustauscher ist auch unsere Polystyrolsulfonsäure. Hiermit habe ich angedeutet, welche Bedeutung dem Ionenaustausch in Natur und Technik zukommt.

Es ist ein wichtiges Ziel der Forschung zu ergründen, worauf diese Eigenschaft des Ionenaustauschs beruht.
Eine große Zahl von Untersuchungen wurde in den vergangenen Jahren zur Aufklärung dieses Phänomens durchgeführt. Diese Untersuchungen haben ihrem Charakter entsprechend zu einer thermodynamischen Theorie des Ionenaustauschs geführt. Die Ergebnisse lassen jedoch nur ziemlich indirekt auf den atomistischen Vorgang schließen. Sie zeigen jedoch erstens, daß die wesentliche Ursache für die Selektivität der Ionen gegenüber dem Austauscher die Hydrathülle der Ionen ist, zweitens, daß bei diesem Vorgang Ereignisse sehr kleiner Energieumsätze entscheidend sind.
IR-Untersuchungen geben einen unmittelbaren Einblick in das molekulare Geschehen und erfordern hierzu nur einen sehr kleinen Eingriff in das zu untersuchende System. Diese Methode ist darum besonders geeignet zur Untersuchung von Systemen, bei welchen kleine Energieumsätze entscheidend sind. Ihre Anwendung auf das Problem des Ionenaustauschs läßt damit direkte Aussagen über den atomistischen Vorgang erhoffen, die einerseits die bisherigen Vorstellungen bestätigen und, darüber hinausgehend, atomistische Gesichtspunkte in die bisherige Thermodynamische Theorie ((1) Seite 125 ff, dort weitere Literaturangaben) zu bringen vermögen.
Diese Überlegungen gaben den Anstoß für die vorliegenden IR-Untersuchungen der Ionenhydratation im Austauscher.

Aufgabenstellung: In der vorangegangenen Diplomarbeit (2) habe ich eine Präparationstechnik und eine Untersuchungsmethode entwickelt, die es ermöglichen, IR-Untersuchungen an Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen durchzuführen. In der folgenden Arbeit sollen solche Untersuchungen in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Ionenart, Feuchtigkeit, Vernetzungs- und Sulfonierungsgrad) durchgeführt und anschließend aufgrund dieser Ergebnisse die Hydratation der Ionen im Austauscher aufgeklärt werden.

II. Experimentelles, Herstellung und Untersuchung der Proben

In meiner Diplomarbeit habe ich eine Präparationstechnik beschrieben ((2) Seite 11 - 28), die es gestattet, Polystyrolsulfonsäure bzw. ihre Salze in Form dünner ungefähr 5 μ starker Folien herzustellen. Hierbei kann die Vernetzung und der Sulfonnierungsgrad (—SO_3H-Gruppen/Benzolring) der Substanzen beliebig variiert werden.
Dadurch sind diese Substanzen einer IR-Untersuchung zugänglich gemacht. Anschließend habe ich in meiner Diplomarbeit ((2) Seite 29 - 40) eine Meßmethode, insbesondere IR-Küvette geschildert, welche es erlaubt, diese Substanzen bei verschiedenen definierten Feuchtigkeiten zu untersuchen.
Was das Experimentelle der Untersuchungen betrifft, so verweise ich den Leser stets auf die Ausführungen dort. Das Folgende enthält somit neben den Angaben, wo in (2) die jeweiligen Verfahrensweisen gefunden werden, und einigen ergänzenden Hinweisen zur experimentellen Durchführung nur die genauen Daten der untersuchten Proben.

Eichung

Bei den Messungen mit dem NaCl-Prisma stand mir das Gerät stets nur so kurze Zeit zur Verfügung, daß ich meist kein Polystyroleichspektrum aufnehmen konnte. Meine Proben zeigten aber glücklicherweise einige Banden, deren Lage von Probe zu Probe im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant war, nämlich die Banden bei 2924 cm^{-1}, 1603 cm^{-1}, 1415 cm^{-1}, 1126 cm^{-1}x), 830 cm^{-1} und 772 cm^{-1}. Es war mir deshalb möglich, diese Banden als Eichbanden zu verwenden. Im Bereich großer Wellenzahlen wurden die entsprechenden Messungen mit dem LiF-Prisma zu Rat gezogen.
Bei den Messungen mit dem LiF-Prisma wurde stets eine Eichkurve mit Hilfe der folgenden Banden aufgenommen: 3740 cm^{-1} (2,673 μ) H_2O-Dampf, 3026 cm^{-1} (3,303 μ) Polystyrol, 3335 cm^{-1} (2,998 μ) NH_3, 2350 cm^{-1} (4,258 μ) Minimum zwischen den Banden des CO_2.

---

x) Diese Bande zeigt möglicherweise bei der Polystyrolsulfonsäure selbst eine geringe Abweichung nach kleinen Wellenzahlen (s. Anhang Seite 189).

Meßgenauigkeit (s. Seite 10 und 14, 15)

Die Untersuchungen x) gliedern sich in vier Gruppen. In drei Gruppen wurden Proben in Abhängigkeit von den Parametern Ionenart, Feuchtigkeit, Vernetzungs- und Sulfonierungsgrad untersucht. Diesen Gruppen von Untersuchungen schließt sich eine vierte Gruppe an, in der verschiedene ergänzende Untersuchungen durchgeführt wurden.
Die Abbildungen der Spektren und die Tabellen habe ich im Anhang Seite 98 ff wiedergegeben.

1) Parameter Ionenart

(Tab. und Abb. im Anhang Seite 98 - 163 und 186)

Elf verschiedene Formen xx) des Austauschers wurden von mir untersucht. Diese verschiedenen Formen will ich in vier Kategorien einteilen: in die mit H^+-Ionen, in die mit Alkali-Ionen, in die mit Erdalkali-Ionen und schließlich in die mit Stickstoff enthaltenden Ionen beladenen Austauscherformen.

Herstellung der benötigten Polystyrolsulfonsäurefolie

Die für die Herstellung der verschiedenen Salzformen benötigte Polystyrolsulfonsäurefolie stellte ich aus 5 µ xxx) starken 6% vernetzten Polystyrolfolien (Herstellung s. (2) Seite 12 - 17) durch 4-tägiges Sulfonieren in reiner Chlorsulfonsäure ((2) Seite 23 und 24) her. Anschließend "quoll" xxxx) ich die Folien zehn Tage in 0,1 n NaOH ((2) Seite 26 und 27) und führte sie daraufhin wieder mit 0,1 n HCl in die H-Form über ((2) Seite 27 und 28).

Herstellung der verschiedenen Salzformen aus dieser Polystyrolsulfonsäurefolie

Aus diesen Folien, welche nun als H-Form gequollen vorliegen, stellte ich die verschiedenen Salzformen ((2) Seite 27 und

x) Alle Untersuchungen sind mit dem IR-Spektrographen von Perkin-Elmer, Modell 21, ausgeführt.

xx) Formen, z.B. Na-Form, d.h. das Na^+-Salz der Polystyrolsulfonsäure (H-Form) bzw. der mit Na^+-Ionen beladene Austauscher.

xxx) Methode zur Dickenbestimmung s. (2) Seite 17.

xxxx) Bei dieser "Erstquellung" handelt es sich zunächst, wie Seite 27 ff gezeigt, um die Hydrolyse des bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure entstehenden Sulfonchlorids.

28) her x). Hierzu verwendete ich 0,1 n Salzlösungen, welche ich mit Leitfähigkeitswasser ansetzte. Darauf präparierte ich die Folien nach (2) (Seite 29) zur spektroskopischen Untersuchung (die Proben wurden hierbei nicht heiß getrocknet) und brachte sie auf Probenträger auf ((2) Seite 30 ff).

Obwohl die Proben verschiedener Herstellungsprozesse untereinander gut vergleichbar waren, entstammen alle Proben, deren Spektren ich hier angebe, demselben Herstellungsprozeß, allerdings mit einer Einschränkung. Die mit obigem Verfahren hergestellten Polystyrolfolien sind ungefähr 5,5 x 9 cm^2 groß. Eine solche Folie reichte daher nicht aus, um anschließend alle Salzformenfolien (Größe 1,5 x 2,5 cm^2) aus ihr herzustellen. Deshalb mußte ich für die einzelnen Ionenkategorien zwar miteinander polymerisierte und sulfonierte aber verschiedene Polystyrolfolien verwenden. Die Dickenabweichungen dieser Polystyrolfolien untereinander waren aber klein. — Innerhalb ihrer Ionenkategorien können die Spektren der verschiedenen Formen damit auch bezüglich

---

x) Es bestanden Bedenken, daß die Tetramethyl- und Tetraäthylammonium-Ionen die H^+-Ionen nicht vollständig verdrängt haben könnten. Diese Bedenken hatten folgende Ursachen: 1. Die 0,1 n Tetraäthylammonium-Chlorid-Lösung ist nicht neutral, sondern sauer (p_H 4). 2. In (3) ist gezeigt, daß der 6% vernetzte Austauscher unter keinen Umständen mehr als 90% seiner H^+-Ionen gegen diese Ionen austauscht.

Dem ersten Punkt kommt - wie man leicht einsieht - keine Bedeutung zu; denn in einer 0,1 n Lösung mit p_H 4 kommt auf 1000 Tetraäthylammonium-Ionen nur ein H^+-Ion. Da die Tetraäthylammonium-Ionen vor den H^+-Ionen vom Austauscher außerordentlich bevorzugt werden, kann dieses 1‰ H^+-Ionen keinen störenden Einfluß ausüben.

Weit kritischer liegen die Verhältnisse beim Gesichtspunkt zwei. Bei den Spektren der Tetramethylammonium-Form, z.B. Seite 116 - 117, Abb. 14, können keine Veränderungen beobachtet werden, welche die Anwesenheit von H^+-Ionen möglich erscheinen lassen, wohl aber bei den Spektren der Tetraäthylammonium-Form, z.B. Seite 118 - 119, Abb. 15. Sie zeigen einen etwas erhöhten Untergrund und etwas verbreiterte Banden (möglicherweise wird dies aber auch zumindesten teilweise durch kräftige Wechselwirkung der Ionen mit dem stark verspannten Harzskelett hervorgerufen (s. Seite 39 und 40)). Deshalb können den Spektren dieser Probe nur mit Vorsicht brauchbare Ergebnisse entnommen werden. Sollten gelegentlich weitere Untersuchungen durchgeführt werden, muß man daher bei so großen oder gar noch größeren Ionen auch (nicht nur wegen interessanter Beobachtungen Seite 39 und 40) schwächer vernetzte, d.h. weitermaschige Proben zusätzlich zum Vergleich heranziehen.

der Extinktion untereinander quantitativ verglichen werden (die Einhaltung der Bedingungen für quantitative Extinktionsmessung bei der Aufnahme der Spektren vorausgesetzt). Die Spektren von Formen verschiedener Kategorien können in Anbetracht der kleinen Dickenabweichungen zwar auch untereinander bezüglich der Extinktion verglichen werden, jedoch nur mit Vorbehalt x).

Zusammenstellung der Daten dieser Proben

Ausgangsmaterial: Polystyrolfolie, 6% vernetzt, ungefähr 5 μ stark;

Sulfonierung: 4 Tage bei ungefähr 18°C mit reiner Chlorsulfonsäure;

"gequollen": in 0,1 n NaOH, 10 Tage;

bei der Präparation Proben nie heiß getrocknet.

Ich untersuchte folgende Formen des Austauschers:

1. Kategorie	Säure	H-Form
2. Kategorie	Alkali-Ionen	Li-, Na-, K-, Rb-Form
3. Kategorie	Erdalkali-Ionen	Mg-, Ca-, Ba-Form
4. Kategorie	Stickstoff enthaltende Ionen	NH_4-, $(CH_3)_4N$-, $(C_2H_5)_4N$-Form xx)

Mit diesen elf Formen des Austauschers führte ich fünf Meßreihen durch, wobei ich die Proben stets bei ungefähr 33% Luftfeuchtigkeit xxx) xxxx) untersuchte. Diese Meßreihen ergänzte ich durch eine Untersuchung der Na- und Mg-Form bei kleinen Feuchtigkeiten und durch Aufnahme der Spektren der über P_2O_5 getrockneten NH_4- und ND_4 xxxxx)-Form. Die Anweisung zur Durchführung der Messungen insbesondere zum Bau der erforderlichen Küvette findet man (2) Seite 34 - 40.

---

x) Ein streng quantitativer Vergleich der Formen verschiedener Kategorien wäre unter Berücksichtigung der Stärke der verschiedenen Polystyrolfolien möglich.

xx) S. Fußnote x) Seite 5.

xxx) Feuchtigkeitseinstellung s. (2) Seite 36 bzw. Angaben bei den Meßreihen.

xxxx) Die relative Feuchtigkeit gebe ich stets entweder in % Luftfeuchtigkeit bei gegebener Temperatur an oder in $\frac{p}{p_o}$, wobei p die Luftfeuchtigkeit über der Salzlösung, p_o die Luftfeuchtigkeit über reinem Wasser bei gegebener Temperatur ist.

xxxxx) S. Fußnote xxxx) Seite 8.

1. Meßreihe (H_2O-gequollen, 33% Luftfeuchtigkeit bei 25°C, Einhaltung der Bedingungen bezüglich quantitativer Extinktionsmessungen, NaCl-Prisma, Bereich 4000 - 650 cm^{-1})

Die Luftfeuchtigkeit von 33% in der Küvette an der Folie stellte ich mit gesättigter wäßriger $MgCl_2$-Lösung x) bei 25°C ein. Hierbei wurde das Gleichgewicht in Adsorption eingestellt. Damit das Gleichgewicht gut eingestellt war, führte ich die Messungen jeweils erst vier bis fünf Tage, nachdem die Probe in die Küvette (nicht evakuiert) gebracht worden war, durch. Diese Vorsichtsmaßnahme hielt ich ein, obwohl ich die Proben vor den Messungen bereits einige Wochen bei 33% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt hatte. Bei der Aufnahme der Spektren beachtete ich die Einhaltung der Bedingungen bezüglich quantitativer Extinktionsmessungen (z.B. sorgfältige Kompensation der Reflexionsverluste an den Küvettenfenstern) genau. Die Spektren wurden mit dem NaCl-Prisma aufgenommen. Somit umfassen die Spektren den Bereich von 4000 - 650 cm^{-1}.

Man findet diese Spektren Seite 98 - 119, Abb. 5a - 15a, und zusammengefaßt auch Seite 120 - 122, Abb. 16 - 19.

2. Meßreihe (wie 1. Meßreihe, aber LiF-Prisma, Bereich 3850 - 2700 cm^{-1})

Die Proben wurden in der entsprechenden Weise im Bereich von 3850 - 2700 cm^{-1} mit dem LiF-Prisma (große Dispersion) untersucht.

Diese Spektren findet man Seite 129 - 139, Abb. 23a - 23 l xx). S. auch Seite 126, Tab. 1.

3. Meßreihe (D_2O-gequollen, 33% Luftfeuchtigkeit bei 25°C, NaCl-Prisma, Bereich 4000 - 650 cm^{-1})

Die Proben wurden D_2O-gequollen untersucht. Ich führte sie in folgender Weise von H_2O- zu D_2O-Quellung über: Die Luftfeuchtigkeit im Laboratorium betrug 30 - 60%. Um zu vermeiden, daß die Proben beim nachfolgenden Überführen in die Küvette H_2O

---

x) S. Fußnote xxx) Seite 6.

xx) Diese Untersuchungen ergänzte ich (schärfere Ausprägung der OH-Banden) durch eine Aufnahme der 10% vernetzten und getemperten H-Form, Seite 13. Diese Probe untersuchte ich entsprechend bei Luftfeuchtigkeiten von 57% und 16% (Feuchtigkeitseinstellung s. Seite 13).
Diese Spektren befinden sich Seite 127 - 128, Abb. 22a und 22b.

aufnahmen, mußte ich die Proben auf 57% Luftfeuchtigkeit aufquellen x) xx). Die D_2O-Luftfeuchtigkeit von 57% stellte ich mit gesättigter D_2O-NaBr xxx)-Lösung ein. Diese Lösung wechselte ich fünf Tage lang täglich, wobei pro Tag für alle Proben zusammen insgesamt 0,5 cm^3 Salzlösung hinreichten xxxx). Nun konnten die Proben in die Küvette übergeführt werden.
Die Luftfeuchtigkeit von 33% stellte ich in den Küvetten mit gesättigter D_2O-$MgCl_2$ xxxxx)-Lösung ein.
Die Spektren wurden mit dem NaCl-Prisma aufgenommen. Somit umfassen diese Spektren den Bereich von 4000 - 650 cm^{-1}.
Man findet diese Spektren Seite 98 - 119, Abb. 5b - 15b.

4. Meßreihe (wie 3. Meßreihe, aber LiF-Prisma, Bereich 3225 - 2130 xxxxxx) cm^{-1})
Die Proben wurden in der entsprechenden Weise im Bereich von

x) Trockenbox stand keine zur Verfügung.

xx) Dieses Aufquellen hatte erstens zur Folge, daß die Folien meist etwas dicker als bei Meßreihe 1 und damit die Interferenzen etwas nach kleinen Wellenzahlen verschoben waren. Dies muß berücksichtigt werden, wenn man durch Vergleich von H_2O- mit D_2O-gequollener Probe die Untergrundabsorption eliminieren will (s. Seite 14). Zweitens zeigten diese Proben wohl stets eine etwas größere Wasseraufnahme, was sich aufgrund der Hysterese der Wasserdampfdruck - Wasseraufnahme (4) erklärt, denn die Feuchtigkeit der Probe ist ja in diesem Falle nicht in Adsorption, sondern in Desorption eingestellt.

xxx) Vor Ansetzen der Lösung wurde das NaBr 45 Minuten scharf getrocknet.

xxxx) Hierbei tauschten sich auch die Wasserstoffatome des Ammoniums gegen Deuterium aus (!). Dies kann man z.B. aus Abb. 13b, Seite 114 und 115, entnehmen. NH-Valenzschwingung und die Skelettschwingung des Ammonium-Ions sind nach dem Deuterieren verschwunden (s.hierzu auch Seite 32 ff).

xxxxx) Das für die Herstellung dieser Lösung erforderliche wasserfreie $MgCl_2$ wurde freundlicherweise von der Solvat-Chemie München geliefert.

xxxxxx) Die Spektren einiger Proben, bei welchen dies interessant erschien, habe ich 100 - 150 cm^{-1} weiter nach kleinen Wellenzahlen zu aufgenommen.

3225 - 2130 x) cm^{-1} mit dem LiF-Prisma (große Dispersion) untersucht xx).
Diese Spektren findet man Seite 141 - 151, Abb. 24a - 24 l,
s. auch Seite 140, Tab. 2

5. Meßreihe (H_2O-D_2O-gequollen, d.h. teildeuteriert, 33% Luftfeuchtigkeit bei 25°C, LiF-Prisma, Bereich 3850 - 2175 x) cm^{-1})
Die OD-Valenzschwingung des Wassers im Austauscher zeigt im Gegensatz zu der OH-Valenzschwingung des Wassers im Austauscher meist eine Aufspaltung in zwei Banden, in die symmetrische und in die asymmetrische Valenzschwingung (s. hierzu auch Seite 42, 43; 61 und 62). Um die Aufspaltung dieser Banden wenigstens so weit wie möglich zu verhindern (s. hierzu Fußnote x) Seite 43), wurde mit einem Gemisch von H_2O-D_2O gequollen, d.h. teilweise deuteriert (am vorteilhaftesten erwies sich eine Deuterierung von 40 - 50%). Diese Teildeuterierung führte ich wie bei Meßreihe 3 durch, lediglich, daß ich statt des reinen D_2O eine Mischung des gewünschten D_2O-H_2O-Verhältnisses verwandte xxx).
Die Spektren wurden mit dem LiF-Prisma im Bereich 3850 - 2175 cm^{-1} untersucht xxxx).
Die Spektren findet man Seite 153 - 163, Abb. 25a - 25 l,
s. auch Seite 152, Tab. 3.

6. Messung (Na-Form und Mg-Form, H_2O-gequollen, bei geringer Luftfeuchtigkeit, NaCl-Prisma, Bereich 4000 - 2750 cm^{-1})
Die Na-Form wurde bei 7% Luftfeuchtigkeit (H_2O) und die Mg-Form bei $\ll$0,1% Luftfeuchtigkeit (H_2O) untersucht. Die 7% Luftfeuchtigkeit stellte ich mit gesättigter NaOH-Lösung, die $\ll$0,1% Luftfeuchtigkeit mit Schwefelsäure ein ((2) Seite 36).

---

x) S. Fußnote xxxxxx) Seite 8.

xx) Bei der Aufnahme der K-Form und der Rb-Form war das Gerät vorübergehend durch Temperatureinfluß etwas dejustiert. Die in diesem Falle wesentlichen Befunde (Aufspaltung der OD-Bande und Schulter bei 4,3 μ = 2340 cm^{-1}) können den Spektren aber dennoch entnommen werden. Es war darum nicht nötig, diese Spektren nochmals aufzunehmen.

xxx) S. Fußnote xxxx) Seite 8.

xxxx) Beim Spektrum der Säureform bestand in diesem Falle das Bedenken, ob sich nicht durch eine zufällige Einwirkung von NH_3 ein Teil der H^+-Ionen in NH_4^+-Ionen ungewandelt hatte. Dieses Spektrum (Abb. 25a, Seite 153) soll deshalb stets nur mit Vorbehalt ausgewertet werden.

Die Spektren wurden mit dem NaCl-Prisma im Bereich 4000 - 2750 cm^{-1} aufgenommen. Ich nahm diese Spektren unmittelbar nacheinander auf, ohne daß etwas am Spektrographen verändert wurde. Als Eichbanden dienten mir in diesem Falle die Wasserdampfbande bei 3740 cm^{-1} und die Banden des Polystyrols.
Man findet diese Spektren Seite 186, Abb. 32.

7. Messung (NH_4-Form und ND_4-Form, getrocknet, NaCl-Prisma, Bereich 4000 - 650 cm^{-1})
NH_4-Form wie auch ND_4-Form x) nahm ich abschließend noch auf, nachdem ich diese Proben jeweils zwei Tage über P_2O_5 getrocknet hatte.
Diese Spektren wurden mit dem NaCl-Prisma im Bereich 4000 - 650 cm^{-1} untersucht.
Die interessanten Teile dieser Spektren findet man Seite 114 und 115 in Abb. 13a und 13b als Kurven t.

Meßgenauigkeit

Abschließend seien noch einige Bemerkungen zur Meßgenauigkeit gemacht.
Bei den Aufnahmen mit dem NaCl-Prisma zeigte das Gerät bisweilen auch in kurzen Zeiträumen beträchtliche Schwankungen in der Justierung. Deshalb muß man trotz aller Vorsichtsmaßnahmen im Bereich 4000 - 2000 cm^{-1} mit einem Fehler von $\pm$ 20 cm^{-1}, im Bereich 2000 - 650 cm^{-1} mit einem Fehler von $\pm$ 5 cm^{-1} rechnen. Bei der Messung 6 lag jedoch der Fehler sicher unter $\pm$ 10 cm^{-1}.
Die Messungen mit dem LiF-Prisma wurden mit einem anderen Gerät durchgeführt. Diese Messungen sind nicht nur wegen der großen Dispersion des LiF-Prismas, sondern auch wegen der konstanten Justierung des Geräts wesentlich genauer. Wir entnehmen Seite 126, Tab. 1, Spalte 7, Seite 140, Tab. 2, Spalte 3; Seite 152, Tab. 3, Spalte 7 als maximale Abweichung der CH_2-Valenzschwingung bei 2924 cm^{-1} $\pm$ 4 cm^{-1} xx). Die Abweichungen dürften jedoch

---

x) S. Fußnote xxxx) Seite 8.

xx) Eine größere Abweichung zeigt nur die CH_2-Bande bei der H_2O-gequollenen Mg-Form (Seite 126, Tab. 1). Sie ist um 7 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben. Es ist denkbar, daß dies nicht von mangelhafter Meßgenauigkeit herrührt, sondern dadurch verursacht ist, daß diese Bande bei der Mg-Form noch auf der steilen Flanke der OH-Bande liegt (Seite 134, Abb. 23f, s. aber auch Fußnote xx) Seite 60.

im allgemeinen (insbesondere bei Meßreihe 4 und 5, bei welchen die Justierung von Messung zu Messung kontrolliert wurde) noch geringer gewesen sein.

Bei der Säureform sind die Angaben der OH- und OD-Valenzschwingung jedoch wesentlich ungenauer, und zwar wegen der Breite und Überlappung dieser Banden. Eine genaue Abschätzung der Größe der Abweichung ist in diesem Falle jedoch aufgrund des vorliegenden Materials schwer möglich.

Tabellarischer Überblick

Um einen Überblick zu geben, habe ich die Daten der einzelnen Meßreihen hier nochmals tabellarisch zusammengefaßt.

Meßreihe	bei Luftfeuchtigkeit (25°C)	gequollen mit	Prisma	untersuchter Bereich cm^{-1}	Spektrum Seite Abb.	Seite Tab.
1	33%	H_2O	NaCl	4000- 650	98 - 119 5a - 15a	- -
2	33%	H_2O	LiF	3850-2700	127 - 139 22a - 231	126 1
3	33%	D_2O	NaCl	4000- 650	98 - 119 5b - 15b	- -
4	33%	D_2O	LiF	3225-2130 x)	141 - 151 24a - 241	140 2
5	33%	D_2O-H_2O teildeuteriert	LiF	3850-2175 x)	153 - 163 25a - 251	152 3
6	Na 7 % Mg≪0,1%	H_2O	NaCl	4000-2750	186 32	- -
7	Ammonium getr.2 Tg. P_2O_5	H_2O und D_2O	NaCl	4000- 650	114 - 115 13a 13b Kurve t	-

2) Parameter Feuchtigkeit

(Abb. und Tab. im Anhang Seite 164 - 181)

In Abhängigkeit von der Feuchtigkeit, d.h. bei verschiedenen Feuchtigkeiten, wurden drei Proben untersucht: eine Na-Form,

---

x) S. Fußnote xxxxxx) Seite 8.

eine 10% vernetzte H-Form x), eine 6% vernetzte H-Form. Die 6% vernetzte H-Form wurde zunächst "ungequollen" xx) untersucht. Anschließend nach der Quellung xx) wurden mit ihr zwei Meßreihen durchgeführt. Bei der ersten wurden Spektren dieser Probe H_2O-gequollen bei verschiedenen Feuchtigkeiten aufgenommen. Bei der zweiten wurde die Probe D_2O-gequollen und über P_2O_5 getrocknet. Während dieser Trocknung wurde die Veränderung des Spektrums verfolgt.

Die Anweisungen zu der Herstellung der Proben und die Daten der Proben wie auch die Angaben über die mit diesen Proben durchgeführten Meßreihen habe ich als Tabelle zusammengefaßt.

Im folgenden sind daher nur noch ergänzende Bemerkungen zu der tabellarischen Zusammenfassung auf Seite 13 gemacht.

Einstellung der Feuchtigkeit (ergänzende Bemerkungen)

Die definierten Luftfeuchtigkeiten stellte ich mit gesättigten Salzlösungen (6) oder mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration (7) xxx) bei 25°C ein ((2) Seite 36).
Die Einstellung des Gleichgewichts Wasserdampfdruck-Feuchtigkeit an der Probe erfolgte in Desorption. Von der Möglichkeit, die

---

x) Bei der 6% vernetzten Probe prägte sich einerseits die Struktur der OH-Bande besonders bei großen Feuchtigkeiten nur wenig deutlich aus. Andererseits zeigte diese eine außerordentlich kräftige Untergrundabsorption.
Aus diesen Gründen führte ich die Untersuchung einer heiß getrockneten (s. tabellarische Zusammenfassung Seite 13), 10% vernetzten Probe durch. Einerseits wird nun bei dem Heißtrocknen die Wasseraufnahme verringert (z.B. (5) Seite 328), was zu einer schärferen Ausbildung der Struktur der OH-Bande führt. Andererseits wird durch die höhere Vernetzung der Sulfonierungsgrad der Proben herabgesetzt (s. Seite 16, 17 und Seite 75), was eine Verringerung der Untergrundabsorption mit sich bringt.
Sieht man von der verringerten Wasseraufnahme ab, so zeigt diese Probe keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber der 6% vernetzten Probe. Die spezielle Wahl der Eigenschaften der Probe ist damit durch eine Verbesserung der Güte der Beobachtungen gerechtfertigt.

xx) S. Fußnote xxxx) Seite 4.

xxx) GLUECKAUF und KITT (8) geben ebenfalls Wasserdampfdrucke verdünnter Schwefelsäure in Abhängigkeit von ihrer Konzentration an. Die Verwendung dieser Werte bei der Auswertung scheint bessere Übereinstimmung der Spektren, welche mit Schwefelsäure eingestellt waren, mit denjenigen, welche mit Salzlösung eingestellt waren, zu ergeben.
Jedoch sind mir die Angaben von GLUECKAUF und KITT zu spät bekannt geworden, weshalb ich sie nicht mehr berücksichtigen konnte.

		Na-Form	H-Form 10% vernetzt	H-Form 6% vernetzt	
Anweisung zur Herstellung und Daten der Proben	hergestellt aus Polystyrolfolie (Herstellung dieser (2) Seite 12-17)	ungefähr 5 µ stark 4% vernetzt	ungefähr 5 µ stark 10% vernetzt x)	ungefähr 5 µ stark 6% vernetzt	
	durch Sulfonierung mit reiner Chlorsulfonsäure bei 18°C ((2)Seite 23, 24)	3 Tage	5 Tage	3 Tage Spektrum dieser ungequollenen Probe aufgenommen (s. Seite 190, 191, Abb. 34)	
	"gequollen" mit 0,1 n NaOH xx) ((2) Seite 26,27)	6 Tage	6 Tage	6 Tage	
			übergeführt mit 0,1	n HCl in H-Form ((2) Seite 27, 28)	
	zur spektroskopischen Untersuchung präpariert ((2)Seite 29) und auf Probenträger aufgebracht ((2) Seite 30)	hierbei nicht heiß getrocknet	3 Stunden heiß über $CaCl_2$ bei 75°C getrocknet x) ((2) Seite 29)	hierbei nicht heiß getrocknet	
Angaben zu den Messungen	Spektren aufgenommen bei	17 verschiedenen Feuchtigkeiten	19 verschiedenen Feuchtigkeiten	6 verschiedenen Feuchtigkeiten	übergeführt zu D_2O-Quellung
		75% Luftfeuchtigkeit - Trocknung	90% Luftfeuchtigkeit - Trocknung	43 - 2,5% Luftfeuchtigkeit	33% Luftfeuchtigkeit wie Seite 7 und 8
	ergänzende Bemerkungen zur Feuchtigkeitseinstellung s. Seite 12	die genauen Werte der Feuchtigkeitseinstellung und die dazu verwendeten Salzlösungen bzw. Schwefelsäurekonzentrationen s. Seite 164 Tab.4a,Spalte 1-2	Seite 170 Tab.5a,Spalte 1-2	in Abb. 28a genaue Angaben über Luftfeuchtigkeit der einzelnen Spektren	dann Trocknung über P_2O_5. Während dieser Trocknung wurde das Spektrum der Probe bei Beginn und dann stets nach Verlauf von 45 Minuten fortgesetzt aufgenommen(d.h. die Probe war in diesem Fall nicht im Dampfdruckgleichgewicht)
		diese Proben wurden anschließend noch zu D_2O-Quellung (s.Seite 7) übergeführt und bei 33% Luftfeuchtigkeit untersucht. Zweck dieser Untersuchung s. Seite 14			
	die Spektren wurden mit NaCl-Prisma aufgenommen und umfassen den Bereich 4000- 650 cm^{-1}				
	Spektren und Tabellen findet man im Anhang	Seite 164 - 169 Abb. 26a, b, c, Tab. 4a, b, c,	Seite 170 - 177 Abb. 27a, b, c, d, Tab. 5a, b, c, d,	Seite 178 - 179 Abb. 28a, b	Seite 180 - 181 Abb. 29a, b, Kurve 1 - 5 zunehmende Trocknung
	Näheres über die Meßgenauigkeit s. Seite 14				

x) S. Fußnote x) Seite 12.
xx) S. Fußnote xxxx) Seite 4.

Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts in der Küvette durch Evakuieren zu beschleunigen, machte ich keinen Gebrauch. Das damit verbundene Risiko, daß die Probe bei den sehr langwierigen Meßreihen hierbei einmal zerstört werden könnte, war mir zu groß. Um einer völligen Einstellung des Gleichgewichts sicher zu sein, wartete ich vor Aufnahme jedes Spektrums eine Woche.

Eliminierung von Interferenzen und Untergrundabsorption durch Vergleich von H_2O- mit D_2O-gequollener Probe

Im OH-Valenzschwingungsbereich ist der Vergleich von der H_2O- mit der D_2O-gequollenen Probe zur Erhaltung quantitativer Aussagen besonders wertvoll.

Erstens: Durch diesen Vergleich kann der Einfluß der Interferenzen, welche in diesem Bereich auftreten, abgeschätzt werden.

Zweitens: Man kann quantitative Ergebnisse bekommen, wenn man das Spektrum der D_2O-gequollenen Probe von dem Spektrum der H_2O-gequollenen Probe abzieht und so Untergrundabsorption und Interferenzen eliminieren. - Während sich diese Verfahrensweise bei den Salzformen sehr vorteilhaft erweist, ist sie bei der Säureform nur mit Vorbehalt möglich, da die Untergrundabsorption von D_2O- und H_2O-gequollener Probe verschieden ist (s. Seite 72 ff).

Drittens: Im Falle der Na-Form (Seite 165, Abb. 26a) erlaubt der Vergleich von Kurve 17 mit Kurve D eine Abschätzung des nach 5-tägiger Trocknung über P_2O_5 in der Probe noch zurückgebliebenen Wassers.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Na-Form und die 10% vernetzte H-Form abschließend noch D_2O-gequollen untersucht.

Meßgenauigkeit

Für die Meßgenauigkeit bezüglich der Frequenzen gilt das Seite 10 Gesagte x).

Die Proben blieben während des ganzen Verlaufs der Meßreihe in der Küvette. Die Probenträger waren sogar fest in die Küvette eingeklebt, sodaß keinerlei Verrückung der Proben im Verlauf der Meßreihen möglich war. Die Meßgenauigkeit der einzelnen Spektren bezüglich der %-Absorption war deshalb sehr gut. Wenn ich die Feuchtigkeit der Probe zwischen zwei Aufnahmen des

---

x) Zu erwähnen ist, daß die Bande bei 3210 cm^{-1} in Abb. 27a, Seite 171, bei großen Feuchtigkeiten durch den Einfluß der dann außerordentlich kräftigen Bande bei 3885 cm-1 eine scheinbare Verschiebung nach großen Wellenzahlen zeigt.

Spektrums bei gleicher Feuchtigkeit nicht zu sehr veränderte, so reproduzierten sich diese Spektren bezüglich der %-Absorption im Rahmen von ± 0,5%.

Die quantitative Auswertbarkeit der %-Absorption ist jedoch durch folgenden unkontrollierbaren Effekt etwas beeinträchtigt. Besonders mit zunehmender Trocknung nehmen bisweilen hauptsächlich die kräftigen Banden etwas ab (s. z.B. Seite 169, Abb. 26c), ohne daß eine unmittelbare, kontrollierbare Ursache besteht. Die Verringerung der %-Absorption mag ihren Grund im Auftreten feiner Risse (mikroskopische Größe) in der Folie haben. Diese Erklärung wäre besonders gut in Übereinstimmung mit dem Sachverhalt, daß sich dieser Effekt so ähnlich wie eine Verschiebung der 100 %-Absorption nach kleinerer Absorption äußert. Denkbar wäre aber auch, daß die Folie, welche sich ja mit zunehmender Trocknung strafft, in der Mitte, wo sie durchstrahlt wird, in ihrer Dicke stärker abnimmt als am Rand.

Bedenkt man diese Veränderung bei der Auswertung, so wird die Auswertbarkeit durch diesen Effekt nur unwesentlich beeinträchtigt.

3) Parameter Vernetzungsgrad (Sulfonierungsgrad)
(Abb. im Anhang Seite 182 - 185)

Es wurden vier verschieden vernetzte (5%, 9%, 12% und 16%) Proben untersucht.

Herstellung der Proben: Zuerst polymerisierte ich 5 µ starke Polystyrolfolien des gewünschten Vernetzungsgrades ((2) Seite 12 bis 17).

Der Sulfonierungsgrad strebt mit der Zeit bei gegebenen Sulfonierungsbedingungen einem von der Vernetzung abhängigen Grenzwert zu. Um auch im Falle der stark vernetzten Folie den Grenzwert zu erreichen, sulfonierte ich die Proben sehr lange, nämlich vierzehn Tage. Die Sulfonierung führte ich mit reiner Chlorsulfonsäure durch ((2) Seite 23 und 24).

Anschließend "quoll" x) ich die Proben in 0,1 n NaOH drei Wochen ((2) Seite 26 und 27). Die H-Form stellte ich wie bei (2) Seite 27 und 28 beschrieben mit 0,1 n HCl her, präparierte darauf H- und Na-Form entsprechend (2) Seite 29 ff zur spektrosko-

x) S. Fußnote xxxx) Seite 4.

pischen Untersuchung, wobei die Proben nicht heiß getrocknet wurden, und brachte sie auf Probenträger auf.

Die Na-Proben untersuchte ich bei 33% Luftfeuchtigkeit, die H-Proben bei 33% Luftfeuchtigkeit und bei 71% Luftfeuchtigkeit x).
Die Spektren wurden mit dem NaCl-Prisma im Bereich 4000 - 650 cm^{-1} aufgenommen.
Diese Spektren befinden sich Seite 182 - 185, Abb. 30 und 31.

Zusammenstellung der Daten dieser Proben und Meßreihen

Ausgangsmaterial:	Polystyrolfolie, ungefähr 5 µ stark, 5%, 9%, 12%, 16% vernetzt	
Sulfonierung:	14 Tage bei ungefähr 18°C mit reiner Chlorsulfonsäure	
"gequollen"xx):	in 0,1 n NaOH, 3 Wochen	
untersucht:	Na-Form (5%, 9%, 12%, 16% vernetzt) bei 33% Luftfeuchtig-	H-Form (5%, 9%, 12% vernetzt) bei 33% und bei 71% Luftfeuchtigkeit

Bei den in dieser Versuchsreihe gegebenen Herstellungsbedingungen führt die verschiedene Vernetzung zu einem unterschiedlichen Sulfonierungsgrad der Proben (Seite 182 - 185, Abb. 30, 31).

Deshalb wurde auf die Untersuchungen von Proben, welche nach der in (2) Seite 23 angegebenen Verfahrensweise verschieden stark sulfoniert waren, vorläufig verzichtet.

A c h t u n g !
Treten wesentliche Abweichungen von den Befunden auf, welche sich hauptsächlich in Abweichungen des Sulfonierungsgrades äußern, so haben diese folgende Ursachen:
Erstens: Ungenügendes Auspolymerisieren der als Ausgangsmaterial verwendeten Polystyrolfolie wirkt sich wie geringeres Vernetzen der Probe aus.
Zweitens: Die Proben sind, sofern das zur Vernetzung der Polystyrolfolie verwendete Divinylbenzol nicht mehr einwandfrei ist, schwächer vernetzt als zu erwarten.

---

x) Die Feuchtigkeitseinstellung erfolgte wie Seite 12 und 13 angegeben.
xx) S. Fußnote xxxx) Seite 4.

Diese beiden Fehler führen zu unkontrollierbaren Abweichungen von Vernetzungs- und Sulfonierungsgrad und damit zu unreproduzierbaren Ergebnissen!

4) Ergänzende Untersuchungen
(Abb. und Tab. im Anhang Seite 190 - 198)

a) Das Spektrum des Polystyrols nach (2)

Abb. 33, Seite 190 und 191, zeigt das Spektrum (Bereich 4000 - 650 cm^{-1}) einer ungefähr 4,8 μ starken Polystyrolfolie, und Tab. 7, Seite 192 gibt die Zuordnung der Banden dieses Spektrums.
Dieses Spektrum wie auch die Tabelle habe ich aus (2) entnommen. Näheres zu diesem Spektrum s. (2) Seite 17 und 18.

b) Das Spektrum der Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösung) nach (2)

Abb. 35 a, Seite 193, zeigt das Spektrum der p-Toluolsulfonsäure, Abb. 35b das Spektrum der o-Toluolsulfonsäure, beide in wäßriger Lösung (Bereich 1375 - 650 cm^{-1}).
Näheres über die Aufnahme dieser Spektren und die Bezugsquellen dieser Substanzen findet man (2) Seite 45.

c) Untersuchung von Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammonium-Chlorid (wäßrige Lösung) x)

Es wurden Spektren der gesättigten wäßrigen Lösung von Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammonium-Chlorid aufgenommen. Die Aufnahme dieser Lösungen führte ich zwischen KRS 5-Scheiben xx) xxx) durch.
Man findet diese Spektren Abb. 36a und 36b, Seite 194. Wiedergegeben ist nur der Bereich 1825 - 760 cm^{-1}, da die Banden der Ionen im Bereich großer Wellenzahlen durch die OH-Banden des Wassers überdeckt waren, und da man deshalb den Spektren in diesem Bereich nichts entnehmen konnte.
Wünschenswert wäre eine Untersuchung in D_2O-Lösung.

---

x) Bezugsfirma: Dr. Th. Schuchardt GmbH & Co, München
xx) Fenster aus Talliumjodid-Bromid (44% TlBr + 56% TlJ).
xxx) Bezugsfirma: Carl Zeiss, Oberkochen (Württemberg).

d) Untersuchung von Toluolsulfonsäureanhydrid x)

Es wurde das Spektrum des Toluolsulfonsäureanhydrids aufgenommen. Das Toluolsulfonsäureanhydrid wurde hierfür in Nujol (Paraffinöl) suspendiert. Dieses Spektrum umfaßt den Bereich 1350 - 650 cm^{-1}.
Dieses Spektrum findet man Seite 195, Abb. 37.

e) Sonstige Spektren

Die Seite 196 - 198, Abb. 38 - 42, wiedergegebenen Spektren wurden mir freundlicherweise vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i.Br. überlassen.
Es sind die Spektren folgender Substanzen:

p-Toluolsulfonsaures Natrium	(fest)	Abb. 38	Seite 196
Benzolsulfonsaures Natrium	(fest)	Abb. 39	Seite 196
p-Toluolsulfonsäure	(fest)	Abb. 40a	Seite 197
p-Toluolsulfonsäure	(Lsg.CS_2)	Abb. 40b	Seite 197
p-Toluolsulfonchlorid	(Lsg.)	Abb. 41	Seite 198
p-Tolylmethylsulfon	(fest)	Abb. 42	Seite 198.

x) Der Solvat-Chemie in München sei für die Herstellung des Toluolsulfonsäureanhydrids gedankt (Herstellung nach (25) Seite 553).

Vorschau und Gliederung

Hiermit liegt uns das experimentelle Material vor. Jetzt stehen wir vor der Aufgabe, diesem experimentellen Material die Aussagen zu entnehmen, welche es zu unserer Fragestellung, der Frage nach der Art der Hydratation des Austauschers, liefern kann.

Die Grundvoraussetzung für die Auswertung eines spektroskopischen Materials ist die Zuordnung der Banden. Deshalb müssen wir uns in den nun folgenden vier Kapiteln, III - VI, mit der Zuordnung der beobachteten Banden befassen.
Das Kapitel III bringt die Zuordnung der Banden des Harzskeletts mit Ausnahme der Banden der Nickschwingungen der Wasserstoffatome am Benzolring. Ferner werden in diesem Kapitel die Banden der Sulfongruppen zugeordnet.
Das Kapitel IV schweift etwas von der Konzeption der Zuordnung ab, indem es Fragen im Zusammenhang mit der Herstellung des Austauschers mit Hilfe des vorliegenden spektroskopischen Materials klärt. Es wird der Mechanismus der Sulfonierung und die Orientierung der Substituenten aufgezeigt. Bei der Diskussion der Orientierung der Substituenten werden die Banden der Nickschwingungen der Wasserstoffatome am Benzolring zugeordnet.
Das Kapitel V diskutiert Fragen der Zuordnung der Banden der NH_4^+-, $(CH_3)_4N^+$- und $(C_2H_5)_4N^+$-Ionen.
Das Kapitel VI befaßt sich schließlich mit der Zuordnung der Banden des Wassers im Austauscher.
Eine die Zuordnung zusammenfassende Tabelle findet man im Anhang Seite 187 - 189, Tab. 6 (sie enthält nicht die Banden der in Kapitel V diskutierten Ionen).

Jetzt können wir uns der Hauptfragestellung dieser Arbeit, der Frage nach der Art der Hydratation des Austauschers, zuwenden. Diese Frage wird in den Kapiteln VII - X behandelt.
In dem kurzen Kapitel VII habe ich alle Aussagequellen der Spektren zu unserer Fragestellung kurz zusammengefaßt.
Das Kapitel VIII berichtet über die Hydratation der Salzformen, und über die Veränderungen der OH- und OD-Banden in Abhängigkeit von spezifischen Ioneneigenschaften.
Das Kapitel IX klärt die Frage der Hydratation der Säureform

und bringt Neues zum Problem der Beweglichkeit der Protonen im Austauscher.
Das Kapitel X zeigt einen Einfluß, den die Hydratation auf das Harzskelett nimmt.

Im abschließenden Kapitel XI habe ich meine Befunde zur Hydratation des Austauschers mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen zu diesem Problem verglichen.

III. Zuordnung der Banden des Harzskeletts und der Sulfongruppen

Im vorliegenden Kapitel werden erstens die Banden des Harzskeletts mit Ausnahme der Banden der Nickschwingungen der Wasserstoffatome am Benzolring (s. Seite 30, 31), zweitens die Banden der Sulfongruppen zugeordnet.

1) Welche Banden des Polystyrols finden wir im Spektrum der Polystyrolsulfonsäure und dem ihrer Salze wieder?

In (2) Seite 18 ist das Spektrum des Polystyrols wiedergegeben, (2) Seite 19 seine Zuordnung durchgeführt. Das Polystyrolspektrum und seine Zuordnung findet man hier im Anhang Seite 190 - 191, Abb. 33, und Seite 192, Tab. 7.

Vergleichen wir dieses Spektrum des Polystyrols mit einem Spektrum z.B. der Na-Form Seite 102 und 103, Abb. 7a. Welche Banden des Polystyrols finden wir bei der Na-Form wieder?
Die Valenzschwingung (st) der $\gtrdot$CH-Gruppe, d.h. der Wasserstoffatome am Benzolring bei 3026 cm^{-1} x) nimmt beim Sulfonieren und ganz besonders beim anschließenden Quellen stark ab (s. Seite 78 , Kapitel X).

---

x) Beim Polystyrol wird die Bande bei 3026 cm^{-1} von zwei schwächeren Banden begleitet. Die erste, etwas kräftigere, der beiden Banden liegt bei 3060 cm^{-1}, die andere gerade noch erkennbar bei etwas größerer Wellenzahl.
Bei den sulfonierten Produkten sind diese Banden nicht nur wesentlich schwächer, sondern auch stark verbreitert und werden zumindest bei der geringen Auflösung des NaCl-Prismas nicht mehr getrennt. Wir beobachten deshalb eine breite Bande um 3050 cm^{-1}.

Die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung (st) der —CH_2—-Gruppe bei 2924 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} finden wir im Spektrum der sulfonierten Substanzen wieder.
Ebenso finden wir die Schwingungen der Ringvalenzen bei 1603 cm^{-1} und bei 1495 cm^{-1} im Spektrum der Polystyrolsulfonsäure wieder x).
Erhalten bleibt bei der Sulfonierung natürlich auch die Scherenschwingung der —CH_2—-Gruppe bei 1455 cm^{-1} (sie ist jedoch etwas nach kleinen Wellenzahlen verschoben und liegt bei ungefähr 1450 cm^{-1}).

Somit können folgende Banden der Polystyrolsulfonsäure auf die Zuordnung der Banden des Polystyrols zurückgeführt werden:

die Banden bei ungefähr 3050 cm^{-1} (s. hierzu x) Seite 20), 2924 cm^{-1}, 2850 cm^{-1}, 1603 cm^{-1}, 1495 cm^{-1} und die Bande bei ungefähr 1450 cm^{-1}.

2) Die Banden der Sulfongruppen und des Benzolrings im Bereich 1400 - 1000 cm^{-1}

Man sieht beim Vergleich des Polystyrolspektrums mit dem Spektrum des sulfonierten Produkts (z.B. Na-Form, Seite 102 und 103, Abb. 7a), daß besonders heftige Veränderungen des Spektrums im Bereich 1400 - 1000 cm^{-1} auftreten.
Es treten beim sulfonierten Produkt in diesem Bereich folgende neue Banden auf:

sehr kräftige Bande xx) bei 1190 cm^{-1} | und ferner Banden bei 1126 cm^{-1} 1038 cm^{-1} 1008 cm^{-1}

In diesen Bereich fallen bei unseren Substanzen zwei Kategorien von Schwingungen: erstens die Valenzschwingungen der —SO_3^--Gruppe; zweitens: Schwingungen, bei welchen einesteils die aromatischen Wasserstoffatome schwingen, zum andern aber auch der Ring selbst ebenfalls mitschwingt (im folgenden meist als "Aromatenschwingung" bezeichnet) xxx).

x) Näheres über die Schwingungsarten dieser Banden s. (30) Seite 394 - 396.

xx) Diese Bande ist stets in zwei Banden aufgespalten (s.Fußnote xx) Seite 24).

xxx) Die genaue Schwingungsform s. Arbeit von Erika WACHSMANN (22).

Bei der Zuordnung dieser Banden hilft uns ein umfangreiches Literaturmaterial

Sehen wir uns dieses zunächst an.

Erstens: Die Literatur über die Banden der Sulfongruppen x)

Dem Buch von BELLAMY (10) Seite 355 ff entnehmen wir:

Verbindungsgruppe:	Bande bei, bzw. jeweils eine Bande im Bereich (ungefähr cm^{-1})		
Schwefeldioxyd	1361 und 1151		((11) Seite 285)
Sulfone R—SO_2—R	1350-1300	1160-1120	(12)(13)
Sulfonchloride z.B. Methansulfonchlorid	Banden bei etwas größeren Wellenzahlen 1370 und 1175		(12)(14)(15)
Schwefelsäureester R—OSO_2—OR'	1375-1370	1185	(12)
Sulfonsäureester	1375-1350	1190-1170	(16)

Wir sehen hieraus, ganz allgemein ist für eine —SO_2—-Gruppe das Auftreten von zwei Banden charakteristisch, eine im Bereich 1400 - 1300 cm^{-1}, eine zweite im Bereich 1200 - 1120 cm^{-1} xx).

Eine Ausnahme bilden die Sulfonsäuren und ihre Salze. Für die Lage ihrer Banden sind angegeben (ungefähr cm^{-1}):

	1260 - 1150		1080 - 1010		(17)
	1190 - 1170		1064 - 1040		(18)
	1182 - 1170				(12)
$CH_3SO_3^-$	1200		1054		(19)
	Raman	IR	Raman	IR	
HSO_3Rb	1195	1200	1039	1045 xxx)	(20)
HSO_3Cs	-	1200	1040	1045 xxx)	(20)

x) Die Zusammenfassung der Literatur enthält nicht nur die Banden der Sulfonsäuren und ihrer Salze, sondern auch die Banden der Sulfone und anderer Verbindungen mit —SO_2—-Gruppen. Die Kenntnis der Banden auch bei anderen Verbindungen mit —SO_2—-Gruppen ist zwar nicht für die folgende Zuordnung, wohl aber für die Diskussion im nächsten, und besonders im Kapitel IX, wichtig und sei einfachheitshalber vorweggenommen.

xx) COLTHUP (17) gibt als obere Grenze dieses Bereichs bei Sulfonsäureestern 1420 cm^{-1}, bei Schwefelsäureestern 1440 cm^{-1} an.

xxx) Sonst keine Bande im Bereich 1100 - 700 cm^{-1}.

Fassen wir diese Befunde kurz zusammen, so können wir ganz roh folgendes sagen:

charakteristisch für $-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-$ Gruppen ist jeweils eine Bande	charakteristisch für $-SO_3^-$-Gruppen ist jeweils eine Bande
im Bereich 1400 - 1300 cm^{-1}	im Bereich 1260 - 1150 cm^{-1}
und 1200 - 1120 cm^{-1}	und 1100 - 1000 cm^{-1}
	aber keine im Bereich 1400 - 1300 cm^{-1}

Hierbei wird in beiden Fällen die Bande bei größeren Wellenzahlen der asymmetrische, diejenige bei kleineren Wellenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung zugeschrieben.

Zweitens: Die Literatur über die Schwingung der aromatischen Wasserstoffatome und der Ringe

Hören wir zunächst, welche Banden BELLAMY (10) Seite 81 und 82 diesen Schwingungen zuordnet:

"1 : 2-, 1 : 4- and 1:2:4-Substitution. Compounds substituted thus show weak absorptions in the ranges 1225 - 1175 cm^{-1} and 1125 - 1090 cm^{-1}, together with two additional weak bands in the range 1070 - 1000 cm^{-1}. The bands are always very sharp, although weak, and are usually recognisable without great difficulty."

Sehr aufschlußreich waren die Befunde von Erika WACHSMANN (22). Sie berechnete die Schwingungen p-disubstituierter Benzolringe (D, CH_3, F, Cl) und fand Banden bei ungefähr x) 1130 cm^{-1}, 1085 cm^{-1} und bei 1020 cm^{-1}. Die Bande bei 1020 cm^{-1} ist durch eine Schwingung folgender Symmetrie verursacht: diese Schwingung ist symmetrisch zu derjenigen Ebene, die senkrecht zur Ringebene ist, und in welcher die Ringachse durch die Substituenten liegt xx).

Soweit das zu unseren Befunden vorliegende Literaturmaterial.

Zuordnung der Banden

Damit können wir erstens die intensive Bande bei 1190 cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung der $-SO_3^-$-Gruppe zuordnen.

x) Während die Banden bei 1085 cm^{-1} und bei 1020 cm^{-1} von der Masse der Substituenten ziemlich unabhängig ($\pm$ 5 cm^{-1}) sind, zeigt die Bande bei 1130 cm^{-1} eine beträchtliche Abhängigkeit von der Substituentenmasse.

xx) Genaue Schwingungsform s. Arbeit von Erika WACHSMANN (22).

Zweitens können wir die Bande bei 1126 cm^{-1} zuordnen. Es handelt sich um eine "Aromatenschwingung", d.h. diese Bande rührt von der Schwingung der aromatischen Wasserstoffatome und dem Benzolring selbst her x).

Drittens können wir die Bande bei 1038 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der —SO_3^--Gruppe zuordnen (insbesondere nach (20)).

Viertens können wir die Bande bei 1008 cm^{-1} ebenfalls einer "Aromatenschwingung" zuordnen x).

Es ist sehr wohl denkbar und durch verschiedene Beobachtungen nahegelegt, daß die Schwingungen der Banden bei 1038 cm^{-1} und bei 1008 cm^{-1} schwach gekoppelt sind. Nach den oben angegebenen Symmetrieverhältnissen der Schwingung der Bande bei 1008 cm^{-1} ist diese beträchtlich symmetrieverwandt mit der symmetrischen Valenzschwingung der p-substituierten —SO_3^--Gruppen unserer Bande bei 1038 cm^{-1}. — In diesem Zusammenhang interessant ist eine Arbeit von MECKE und ROSSMY (24). Sie fanden Kopplungserscheinungen der "Aromatenschwingungen" mit der OH-Deformationsschwingung bei Phenolen.

Fassen wir die Zuordnung in diesem Bereich nochmals tabellarisch zusammen:

sehr kräftige Bande xx) bei 1190 cm^{-1}	Bande bei 1126 cm^{-1}	Bande bei 1038 cm^{-1}	Bande bei 1008 cm^{-1}
asymmetrische Valenzschwingung der —SO_3^--Gruppe	"Aromatenschwingung" x)	symmetrische Valenzschwingung der —SO_3^--Gruppe	"Aromatenschwingung" x)
		es ist denkbar, daß diese beiden Schwingungen zufolge ihrer Symmetrieverwandtschaft etwas gekoppelt sind	

Die Zuordnung der Banden

des Polystyrolsulfonchlorids Seite 190, Abb. 34,
der p-Toluolsulfonsäure Seite 193, Abb. 35a,
der o-Toluolsulfonsäure Seite 193, Abb. 35b

ergibt sich damit im wesentlichen fast zwanglos. Es seien deshalb

x) S. Fußnote xx) Seite 23.

xx) Die Aufspaltung dieser Bande bleibt ungeklärt, als Ursache denkbar ist jedoch Kopplung mit einer "Aromatenschwingung" (in (22) ist für das p-Dichlorbenzol eine "Aromatenschwingung" bei 1208 cm^{-1} angegeben).

nur einige Anmerkungen zu der Zuordnung der Banden dieser Substanzen im vorliegenden Bereich gemacht.
Beim Polystyrolsulfonchlorid sei angemerkt, daß dieses natürlich nicht die Banden der —SO_3^--Gruppe, sondern die der —SO_2— Gruppe zeigt. — Die bei den Austauschern auftretenden "Aromatenschwingungen" sind recht intensitätsschwach, während bei 1082 cm^{-1} eine kräftigere "Aromatenschwingung" auftritt.
Die p-Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösung) zeigt nahezu keine Abweichungen gegenüber unserem Austauscher.
Bei der o-Toluolsulfonsäure tritt eine starke Bande bei 1010 cm^{-1} auf. Sie entsteht durch Überlagerung der symmetrischen Valenzschwingung der —SO_3^--Gruppe, welche gegenüber der entsprechenden Bande unseres Austauschers offenbar etwas verschoben ist, und der "Aromatenschwingung". Kopplung dieser beiden Schwingungen kann nicht auftreten, da zwischen diesen beiden Schwingungen keine Symmetrieverwandtschaft besteht. — Die Bande bei 1090 cm^{-1} ist vermutlich auch einer "Aromatenschwingung" zuzuordnen.

3) Die Bande bei 670 cm^{-1}

Literatur

In den Bereich 700 - 600 cm^{-1} fällt die Bande der C—S-Gruppe. Diese Bande liegt, sofern sich das S-Atom an einem Benzolring befindet, nach den bisher gemachten Erfahrungen stets im oberen Teil dieses Bereichs. Sie ist in ihrer Lage sehr wenig stabil (Näheres s. BELLAMY (10) Seite 353 - 355).
Ferner fällt in diesen Bereich die Bande der S—Cl-Gruppe.

Unsere Befunde

p-Toluolsulfonsäure	684 cm^{-1}		Seite 193	Abb. 35a
o-Toluolsulfonsäure	703 cm^{-1}		Seite 193	Abb. 35b
Polystyrolsulfonchlorid	674 cm^{-1}	638 cm^{-1}	Seite 190/191	Abb. 34
Toluolsulfonchlorid	696 cm^{-1}	650 cm^{-1}	Seite 198	Abb. 41
Polystyrolsulfonsäure	666 cm^{-1}		Seite 98/ 99	Abb. 5
bzw. Na-Form	670 cm^{-1}		Seite 102/103	Abb. 7

Bemerkungen und Erklärungen zu diesen Befunden durch Vergleich der Spektren untereinander und durch Vergleich mit der Literatur

1. Die Bande im Bereich 705 - 665 cm^{-1} rührt von der Valenzschwingung der C—S-Gruppe her. - 2. Die Bande im Bereich

655 - 630 cm^{-1} rührt von der Valenzschwingung der S—Cl-Gruppe her. - 3. Diese Valenzschwingungen sind durch den Einfluß des Harzskeletts nach kleinen Wellenzahlen verschoben. - 4. Die CS-Bande liegt bei der p-Toluolsulfonsäure bei kleineren Wellenzahlen als bei der o-Toluolsulfonsäure. - 5. Die Kopplung zwischen der stark symmetrieverwandten C—S-Valenzschwingung und der S—Cl-Valenzschwingung ist erstaunlich gering.

Aufgrund unserer Spektren und der Literatur können wir die Bande des Austauschers bei 670 cm^{-1} der Valenzschwingung der C—S-Gruppe zuordnen x). Die Schulter an der Flanke dieser Bande nach großen Wellenzahlen zu rührt von der entsprechenden Valenzschwingung der C—S-Gruppen der o-substituierten Benzolringe her.

IV. Sulfonierung des Polystyrols

1) Aussagen der Spektren zu Fragen im Zusammenhang mit der Herstellung des Austauschers

Was entsteht bei der Behandlung des Polystyrols mit reiner Chlorsulfonsäure?

Vergleichen wir das Spektrum des Polystyrols, Seite 190 - 191, Abb. 33, mit dem Spektrum einer mit reiner Chlorsulfonsäure sulfonierten Polystyrolfolie, welche aber noch nicht "gequollen" ist, Seite 190 - 191, Abb. 34, so sehen wir: Beim Sulfonieren entstehen zwei kräftige Banden bei 1373 cm^{-1} und 1172 cm^{-1}, ferner entstehen schwächere Banden bei 1082 cm^{-1}, 1012 cm^{-1}, 674 cm^{-1} und 638 cm^{-1}.

Ziehen wir die Seite 22 zusammengefasste Literatur zu Rat, so sehen wir, daß bei der Sulfonierung zunächst nicht die Sulfonsäure entsteht, sondern eine andere Verbindung, die eine —SO_2—-Gruppe enthält. Die Lage der SO_2-Banden legt nahe, daß es sich um das Sulfonchlorid handelt.

---

x) Erika WACHSMANN fand bei ihrer Berechnung (22) auch zwei Banden bei 680 cm^{-1} und 660 cm^{-1}, welche von Schwingungen des Benzolrings und der Wasserstoffatome an diesem verursacht sind.
Die gegebene Zuordnung sei daher durch den Vorbehalt eingeschränkt, daß es sich nicht um solche Schwingungen handelt.

Um diesen Befund zu sichern, vergleichen wir unser Spektrum der mit reiner Chlorsulfonsäure sulfonierten "ungequollenen" Polystyrolfolie, Seite 190 - 191, Abb. 34, mit dem Spektrum des p-Toluolsulfonchlorids, Seite 198, Abb. 41. Wir sehen, das p-Toluolsulfonchloridspektrum zeigt in fast völliger Übereinstimmung mit unserem Spektrum starke Banden bei 1378 cm^{-1} und 1180 cm^{-1}, ferner schwächere Banden bei 1083 cm^{-1} und 1017 cm^{-1}. Eine geringe Abweichung zeigt sich lediglich bei den Banden im Bereich 700 - 600 cm^{-1}, jedoch brauchen wir uns über diese nicht zu beunruhigen (s. hierzu Seite 25, Kapitel III, 3), Diskussion der Bande bei 670 cm^{-1}).

Wir sind damit sicher, daß wir nach der Sulfonierung mit reiner Chlorsulfonsäure das Sulfonchlorid vorliegen haben.

Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bekannter mit Chlorsulfonsäure durchgeführter Sulfonierungsreaktionen, z.B. der Sulfonierung des Benzols mit Chlorsulfonsäure (21) (s.auch in (25) berichtete Befunde).

Was ereignet sich bei dem Vorgang, den wir als "Quellung" bezeichnet haben?

Um diese Frage zu beantworten, vergleichen wir das Spektrum der oben diskutierten sulfonierten "ungequollenen" Probe, Seite 190 - 191, Abb. 34, mit den Spektren "gequollener" Proben, z.B. einer H-Form, Seite 98 - 99, Abb. 5, und einer Na-Form, Seite 102 - 103, Abb. 7a.

Wir sehen, daß die Bande bei 1373 cm^{-1} beim "Quellen" verschwindet, ebenso die Bande bei 638 cm^{-1}. Die Bande bei 1172 cm^{-1} wird wesentlich intensiver und verschiebt sich bei der Na-Form, bei welcher dies einwandfrei beurteilt werden kann, nach ungefähr 1190 cm^{-1}. Ferner verschwindet die Bande des Sulfonchlorids bei 1082 cm^{-1}, dafür tritt eine Bande bei 1126 cm^{-1} auf und weiter tritt statt der schwachen Bande des Sulfonchlorids bei 1012 cm^{-1} je eine kräftige Bande bei 1008 cm^{-1} und bei 1038 cm^{-1} auf.

Ziehen wir die in Seite 22 zusammengefasste Literatur zu Rat, so sehen wir:

Der Vorgang, den wir als "Quellung" bezeichneten, setzt sich aus zwei Schritten zusammen: Erstens, der Entstehung der Sulfonsäure durch Hydrolyse des Sulfonchlorids; zweitens, der Quellung der entstandenen Sulfonsäure.

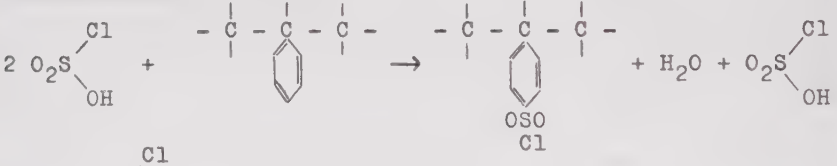
Eine weitere sichere Bestätigung für das Entstehen der Polystyrolsulfonsäure liefert uns der Vergleich unseres Spektrums der H-Form, Seite 98 - 99, Abb. 5a, mit dem Spektrum der p-Toluolsulfonsäure, Seite 193, Abb. 35a.
In (25) ist Seite 531 - 532 über die Sulfonierung des Polystyrols mit reiner Chlorsulfonsäure folgendes zu lesen:
".... während bei der Sulfonierung von Polystyrol starke Zersetzung, Sulfonbildung .... eintritt."
Ähnliches ist auch schon in (26) berichtet. Zufolge dieser Angaben erschien es mir möglich, daß neben den $-SO_3^-$-Gruppen Sulfone entstanden sein könnten. Sulfone müßten aber (Seite 23) im Bereich 1400 - 1300 cm^{-1} absorbieren. In diesem Bereich treten aber nur vernachlässigbar schwache Banden auf. Hiermit ist gezeigt, daß das angeführte Bedenken unbegründet war.

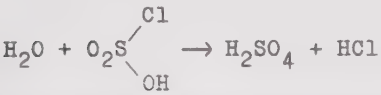
Somit sind wir sicher, daß bei der Herstellung unserer Austauscher fast reine Polystyrolsulfonsäure entsteht.

Den Mechanismus der einzelnen Herstellungsschritte habe ich hier kurz zusammengefasst x).

a) Bei der Behandlung der Polystyrolfolie mit reiner Chlorsulfonsäure entsteht das Polystyrolsulfonchlorid

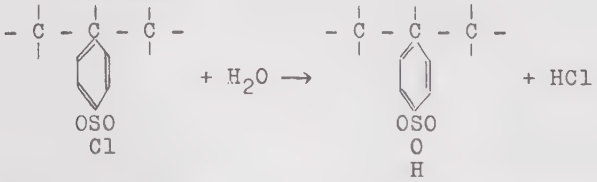
Sulfonierung





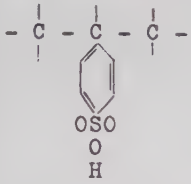
Der ursprünglich als "Quellung" bezeichnete Vorgang setzt sich aus zwei Schritten zusammen:

b) Die Hydrolyse des Sulfonchlorids



x) Bei meiner von mir in (2) geschilderten Verfahrensweise zur Sulfonierung des Polystyrols bin ich von (1) Seite 71, (27) wie auch von (28) und (29) ausgegangen.

c) Die Quellung der bei der Hydrolyse entstandenen Polystyrolsulfonsäure



+ n H_2O → gequollene Polystyrolsulfonsäure
Kap. IX, Seite 62

Dieses Ergebnis macht zahlreiche Beobachtungen in (2) verständlich

Bei der Schilderung der Sulfonierung und Nachbehandlung der Proben in (2) Seite 20 - 27 ist eine größere Zahl Beobachtungen beschrieben, die zunächst zusammenhangslos erschienen, deren Ursache und Zusammenhänge nun durch ein tieferes Verständnis der Verhältnisse klar geworden sind. Leider stand mir der Spektrograph nur so beschränkt zur Verfügung, daß ich diese Verhältnisse damals nicht unmittelbar an Hand von Spektren verstehen und diskutieren konnte.

Sehen wir uns jetzt aufgrund des obigen Ergebnisses einige in (2) geschilderten Beobachtungen an.

(2) Seite 22: "Die Sulfonierungsgeschwindigkeit wird .... erst bei Anwendung sehr niederer Chlorsulfonsäurekonzentrationen x) .... verringert. Die Folie quillt aber durch den Einfluß der Schwefelsäure bei der Sulfonierung etwas an."

(2) Seite 26: "Ferner nimmt der Schwefelsäuregehalt der bei der Sulfonierung verwendeten Chlorsulfonsäure auch auf das nachträgliche Aufquellen der Folie einen Einfluß. Je größer der Schwefelsäuregehalt, umso schneller quillt die Folie."

Erklärung nach dem obigen Ergebnis:

Je stärker die Chlorsulfonsäure mit H_2SO_4 verdünnt ist, umso weniger wird sich nach Anlagerung einer —SO_2Cl-Gruppe an das Harzgerüst ein $HOSO_2Cl$-Molekül finden, das das bei der Anlagerung entstehende H_2O-Molekül zerstört. Das heißt, das H_2O steht einige Zeit, umso länger je verdünnter die Chlorsulfonsäure ist, für eine Hydrolyse der —SO_2Cl-Gruppe zur Verfügung. Die damit in einem gewissen Umfang während der Sulfonierung stattfindende Hydrolyse führt zu einer Aufspannung, d.h. einer gewissen Quellung des Harzskeletts bereits während der Sulfonierung. Diese Quellung erleichtert wie in (2) geschildert den $HOSO_2Cl$-Zutritt

x) Die Verdünnung erfolgte mit H_2SO_4, s. (2) Seite 23.

und hebt damit die durch die Verdünnung der $HOSO_2Cl$ hervorgerufene Verlangsamung der Sulfonierungsgeschwindigkeit mehr oder weniger auf. — Es ist natürlich leicht verständlich, daß, nachdem bereits während der Sulfonierung ein Teil der —SO_2Cl-Gruppen hydrolysiert ist, die anschließende Hydrolyse und damit Quellung wesentlich erleichtert ist.

(2) Seite 26: "Die "ungehärtete x)" Polystyrolsulfonsäurefolie quillt bei 18°C nur außerordentlich langsam."

Erklärung: Da es sich bei der Quellung in Wirklichkeit primär um eine Hydrolyse handelt, ist dies leicht verständlich, denn auch Toluolsulfonsäurechlorid hydrolysiert bei 18°C in Wasser nur sehr langsam (s. hierzu z.B. (25) Seite 530 - 531).

(2) Seite 27: "Deshalb wurde .... die "Quellung" .... mit 0,1 n Natronlauge .... durchgeführt."

Erklärung: Auch dies ist leicht verständlich, denn im nicht neutralen Medium verläuft die Hydrolyse im allgemeinen rascher als in neutralem (s. hierzu auch z.B. (25) Seite 530).

(2) Seite 26: "Wurde die Folie "gehärtet x)" und dabei in Schwefelsäure oder Salzsäure über 65°C für einige Stunden erwärmt, so trat beim Überführen in destilliertes Wasser spontanes Aufquellen ein."

Erklärung: Nach der Behandlung mit der Säure sind die —SO_2Cl-Gruppen bereits hydrolysiert, d.h. beim Überführen in destilliertes Wasser findet nur noch ein reiner Quellungsvorgang statt, der, wie ja auch alle späteren reinen Quellungsvorgänge, sehr rasch erfolgt.

Damit haben uns unsere Ergebnisse auch zu einem tieferen Verständnis der in (2) berichteten Beobachtungen geführt.

Es sei aber betont: Bei den zur Sulfonierung mit reiner Chlorsulfonsäure erhaltenen Ergebnissen handelt es sich um streng bewiesene Tatsachen, bei den Aussagen bezüglich der Sulfonierung mit verdünnter Chlorsulfonsäure jedoch nur um plausible Folgerungen.

2) Orientierung der Substituenten

Die Nickschwingungen der Wasserstoffatome am Benzolring sind für die Orientierung der Substituenten charakteristisch.

x) Hierbei wurden die Folien mit heißen Mineralsäuren behandelt. Veränderungen traten aber nur bezüglich des Vorgangs des Aufquellens, nicht aber im Sinn der üblichen Härtung ein. Näheres hierzu s. (2) Seite 25, 26.

Sehen wir uns jetzt die Veränderungen an, welche bei der Sulfonierung im Bereich dieser Nickschwingungen zu beobachten sind.

Bereits in (2) wurden die im Nickschwingungsbereich auftretenden Banden sowohl des Polystyrols ((2) Seite 19), wie auch der Polystyrolsulfonsäure ((2) Seite 48 und 49) zugeordnet und auf die Orientierung der Substituenten geschlossen. Die Zuordnung führte ich in (2) einerseits durch Vergleich mit der Literatur ((10) Seite 76) ((30) Seite 391) (31), andererseits durch Vergleich des Polystyrolsulfonsäurespektrums mit den Spektren der p-Toluolsulfonsäure und o-Toluolsulfonsäure durch.
Die Ergebnisse aus (2) sind hier kurz wiedergegeben:

Zuordnung:

Polystyrol (hierzu Spektrum Seite 190 - 191, Abb. 33)

757 cm^{-1} Nickschwingung (w) der 5 Wasserstoffatome am Benzolring.

697 cm^{-1} Diese Schwingung tritt bei monosubstituierten Produkten zusammen mit der obigen Nickschwingung auf.

Polystyrolsulfonsäure (hierzu z.B. Spektrum Seite 98 - 99, Abb. 5) x)

830 cm^{-1} Nickschwingung (w) zweier isolierter Wasserstoffatome am Benzolring (1,4 Substitution).

772 cm^{-1} Nickschwingung (w) vier isolierter Wasserstoffatome am Benzolring (1,2 Substitution) xx).

Orientierung der Substituenten

Wir sehen hiernach, bei unserer Polystyrolsulfonsäure ist die Mehrzahl der $-SO_3^-$-Gruppen in para-Stellung, aber auch eine nicht unbeträchtliche Anzahl in ortho-Stellung.

Die allmähliche Veränderung des Spektrums mit zunehmender Sulfonierung kann in den vorliegenden Spektren Seite 182 - 185, Abb. 30 - 31, beobachtet werden.

---

x) Das Spektrum des Polystyrolsulfonchlorids Seite 190 - 191, Abb. 34, zeigt dieselben Banden, was ja so sein muß.

xx) Diese Bande weicht stark nach großen Wellenzahlen ab, was das Bedenken aufkommen läßt, daß es sich nicht um ortho-, sondern um meta-Substitution handeln könnte. Die Abweichung wurde in (2) Seite 49 ausführlich diskutiert, wobei sich dieses Bedenken als unberechtigt erwies. Zur endgültigen Sicherung dieses Ergebnisses wäre die Untersuchung eines meta-Produkts wünschenswert.

V. Das NH_4^+-, das $(CH_3)_4N^+$- und das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion

Weder die Lösung des Problems der Banden des NH_4^+-Ions, noch die Zuordnung der Banden des $(CH_3)_4N^+$- und des $(C_2H_5)_4N^+$-Ions ist die eigentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Die Kenntnis der Zuordnung der Banden dieser Ionen ist aber für einige Fragen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wichtig, insbesondere zur Beantwortung der Frage nach der Wechselwirkung dieser Ionen mit dem Harzskelett und den $-SO_3^-$-Gruppen.
Soweit es das vorliegende Material gestattet, soll daher die Zuordnung der Banden dieser Ionen durchgeführt werden. Wichtig erschien mir, hauptsächlich beim NH_4^+-Ion, meine Ergebnisse in den Rahmen der Problematik zahlreicher Arbeiten anderer Autoren zu stellen.

1) Das NH_4^+-Ion

Die Spektren hierzu findet man: Seite 114 - 115, Abb. 13a und 13b; Seite 137, Abb. 23i; Seite 149, Abb. 24i; Seite 161, Abb.25i.

Die Bande bei 1440 cm^{-1} (1090 cm^{-1} und 2180 cm^{-1})

Die Bande bei 1440 cm^{-1} rührt von einer dreifach entarteten Schwingung her. Ihre Schwingungsform ist im wesentlichen eine Deformation des NH_4^+ (32).
MILLER und WILKINS (33) untersuchten achtzehn Ammoniumsalze in Kristallform. Sie fanden diese Bande im Bereich 1430 - 1390 cm^{-1}. Diese Bande zeigt somit bei uns im Vergleich mit diesen Befunden (NH_4^+ im Kristall) eine kleine Abweichung nach großen Wellenzahlen.
Die entsprechende Schwingung des ND_4^+-Ions x) müßte xx) (xx) = x), Seite 33) bei 1050 cm^{-1} liegen. Wir finden diese Bande bei ungefähr 1090 cm^{-1}. Diese Bande zeigt somit eine kleine Verschiebung gegenüber dem zu erwartenden Wert. Eine Kopplung mit einer anderen Schwingung ist unwahrscheinlich. Deshalb dürfte diese Verschiebung ihre Ursache in der Anharmonizität des Potentials haben (verschieden weite Auslenkung des H und des D bei der Schwingung). — Ferner sehen wir, daß sich die Intensität dieser Bande im Vergleich mit der Bande des NH_4^+-Ions außerordentlich

x) S. Fußnote xxxx) Seite 8.

verringert hat. Vermutlich ist auch die Intensitätsabnahme durch die verschieden weite Auslenkung des H und des D bei der Schwingung bedingt.

Bei der Schulter um 2180 cm^{-1} dürfte es sich um die Oberschwingung dieser Bande handeln. Wie es sein muß, tritt diese Schulter etwas kräftiger bei der volldeuterierten, jedoch nur sehr schwach bei der teildeuterierten (s. hierzu auch Fußnote x) Seite 43) Probe auf, bei welcher ja nur relativ wenig ND_4^+-Ionen vorhanden sind. Die entsprechende Oberschwingung des NH_4^+-Ions ist durch die CH_2-Valenzschwingung verdeckt.

Die Valenzschwingungen des Ammonium-Ions

Während bei der behandelten Deformationsschwingung relativ einfache Verhältnisse vorliegen, sind diese bei der Valenzschwingung recht kompliziert.

Zusammenstellung unserer Befunde

Die an der Flanke großer Wellenzahlen dieses Bandenkomplexes auftretende Bande ist die Bande des Hydratwassers, denn sie verschwindet beim Trocknen (Abb. 13), ohne daß eine andere Bande für sie hierbei auftritt (s. Seite 50, 51).

Die im folgenden aufgeführten Banden sind, wie aus dem Vergleicn mit den anderen Austauscherformen, ferner aus den Deuterierungs- xx) und Trocknungsversuchen hervorgeht, sicher alles Banden des Ammonium-Ions.

---

x) Aus den Schwingungen des Wasserstoffs können die Schwingungen des Deuteriums durch Multiplikation mit einem Faktor 0,73 berechnet werden. Diesen Faktor findet man in folgender Weise:

es gilt $2\pi\nu_H = \sqrt{\frac{k_H}{m_H}}$ und $2\pi\nu_D = \sqrt{\frac{k_D}{m_D}}$ k Kraftkonstante m Masse

Setzt man m_H und m_D ein und berücksichtigt man, daß nach BORN und OPPENHEIMER k in sehr guter Näherung unabhängig von m, d.h. $k_H = k_D$ ist, so erhält man $\nu_D = 0{,}71\,\nu_H$.
Die Gültigkeit dieser Beziehung ist aber erstens eingeschränkt durch die Voraussetzung, daß weder ν_H noch ν_D mit einer anderen Schwingung gekoppelt sein darf, zweitens dadurch, daß die Anharmonizität vernachlässigt ist. Die letztere Voraussetzung führt dazu, daß der theoretische Wert meist bei etwas zu kleiner Wellenzahl liegt, wie dies ja bei uns der Fall ist.
Zur Berechnung wird stets nicht 0,71, sondern der etwas größere Erfahrungswert 0,73 verwendet.

xx) Das Harzskelett war sicher nicht deuteriert. Dies zeigt der Vergleich der Abb. 5a - 12a mit Abb. 5b - 12b, Seite 98-113.

NH_4 - Form	ND_4 - Form	teildeuterierte Form	
Abb. 23 i Seite 137	Abb. 24 i Seite 149	Abb. 25 i Seite 161	
			Schulter bei
3203 3060	2378 — xx)	3153 xxx) 2355	2240
x) cm^{-1}	x) cm^{-1}	cm^{-1}	

Die erstaunlichen Punkte dieser Befunde sind:

Erstens: Die Verschiebung der Bande bei 3203 cm^{-1} bzw. der entsprechenden xxxx) bei 2378 cm^{-1}, bei der teildeuterierten Probe nach 3153 cm^{-1} bzw. xxxx) 2355 cm^{-1}.

Zweitens: Das Auftreten einer Bande bei 3060 cm^{-1}; das Nichtvorhandensein einer entsprechenden xxxx) Bande bei dem ND_4^+-Ion; das Auftreten einer Schulter, die dieser Bande entspricht xxxx) bei der teildeuterierten Probe.

Die Literatur (32)(33)(34)(35)(36)(37) weiß hierzu zu berichten:

Um 3050 cm^{-1} (2230 cm^{-1}) liegt die totalsymmetrische Valenzschwingung des Ammonium-Ions. Diese Schwingung ist zunächst nicht IR-, sondern nur Raman-aktiv.

Um 3150 cm^{-1} (2350 cm^{-1}) liegt die dreifach entartete asymmetrische Valenzschwingung des Ammonium-Ions. Diese kann stets im IR beobachtet werden.

Treten mehr als eine Bande im IR-Spektrum auf, so kann dies drei Ursachen haben:

Erstens: Die normalerweise nur Raman-aktive totalsymmetrische

---

x) Die geringe Verschiebung dieser Bande beim Trocknen (ungefähr 15 cm^{-1}) nach kleinen Wellenzahlen (Seite 114 - 115, Abb. 13) kann ihre Ursache in einer zunehmenden Wechselwirkung der Ammonium-Ionen mit den $-SO_3^-$-Gruppen mit zunehmender Trocknung haben. — Jedoch ist auch ein anderer Grund denkbar und wohl wahrscheinlicher, die "verschobenen" Banden liegen nämlich auf der Flanke der Hydratwasserbande. Dies mag eine scheinbare Verschiebung der benachbarten Banden des Ammonium-Ions bei der Untersuchung der Proben im gequollenen Zustand, d.h. bei Anwesenheit der Bande des Hydratwassers mit sich bringen.

xx) Die Schulter bei 2180 cm^{-1} ist der Oberschwingung der Bande bei 1090 cm^{-1} zugeordnet worden, s. Seite 33.

xxx) Eine schwache Schulter an der Flanke kleiner Wellenzahlen der Bande bei 3153 cm^{-1} ist denkbar (gestrichelter Pfeil in Abb. 25 i).

xxxx) Entsprechend, d.h. mit Faktor 0,73 berechnet. Hierbei ist zu bedenken, daß dieser Faktor durch die Anharmonizität no (x) Seite 33) etwas größer sein kann.

Valenzschwingung kann auch IR-aktiv werden. Hören wir hierzu GRAY und WADDINGTON (37) Seite 902:

"The symmetric stretching frequency ν_1 is normally inactive although this selection rule may be relaxed under the perturbing fields of neighbouring ions."

Zweitens: Die Entartung der Schwingung um 3150 cm^{-1} ist bisweilen (32) aufgehoben (s. hierzu auch die sehr interessante Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums des NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ von VOLKRINGER, FREYMANN, M. und FREYMANN, R. (34)).

Drittens: Das NH_4^+-Ion bildet verschiedene Wasserstoffbrücken. Interessant ist hierzu ((37) Seite 906) und ferner die Arbeit von MILLER und WILKINS (33), in welcher diese Autoren sechzehn verschiedene Ammoniumsalze untersucht haben. Über diese Arbeit schreibt BELLAMY (10) Seite 346:

"The number and position of bands in the NH stretching region reflects the possibilities of hydrogen bonding within the crystal, and in cases where multiple peaks are shown it may also indicate the formation of several hydrogen bonds of different strengths."

Deutung unseres Befundes

Zuordnung

Eindeutig kann hiernach die Bande bei 3203 cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung des NH_4^+-, die Bande bei 2378 cm^{-1} derjenigen des ND_4^+-Ions zugeordnet werden. — Diese Banden verschieben sich bei Teildeuterierung nach 3153 cm^{-1} und 2355 cm^{-1}. Eine Veränderung der Frequenz bei Teildeuterierung ist in Anbetracht der dreifachen Entartung dieser Schwingung einleuchtend.

Nicht eindeutig liegen die Verhältnisse bei der anderen Bande des Ammonium-Ions.

Die dritte Ursache für das Auftreten mehrerer Banden, die W.Br. Bi., kann ausgeschieden werden, denn das ND_4^+-Ion zeigt nur eine Bande. Es ist aber ausgeschlossen, daß das NH_4^+-Ion zwei verschiedenartige, das ND_4^+-Ion nur eine Art W.Br. bildet.

Ich kann jedoch nach dem vorliegenden Material x) nicht sicher entscheiden, ob für das Auftreten der zweiten Bande Ursache eins oder Ursache zwei verantwortlich ist.

---

x) Möglicherweise könnte man durch Variation der Deuterierung mehr erfahren.

Ist Ursache 1 verantwortlich	Ist Ursache 2 verantwortlich
so heißt dies	
die Bande bei 3060 cm^{-1}	bzw. die Schulter bei 2240 cm^{-1}
sind die durch Störung IR-aktiv gewordenen symmetrischen Valenzschwingungen des Ammonium-Ions.	sind dadurch verursacht, daß die Entartung der asymmetrischen Valenzschwingungen durch Störung aufgehoben ist. Bei den Banden handelt es sich damit auch um asymmetrische Valenzschwingungen.

Die Lage der Banden spricht entschieden für Ursache 1. Sie ist jedoch nicht hinreichend als Kriterium, um zwischen Ursache 1 und Ursache 2 mit Sicherheit zu entscheiden x).

Erklärung der Unterschiede zwischen den Banden des NH_4^+-, des ND_4^+- und des teildeuterierten Ions.
Der NH_4^+-Bande bei 3060 cm^{-1} entspräche eine ND_4^+-Bande bei 2240 cm^{-1}. Diese tritt aber nicht, oder höchstens als sehr schwache Schulter, auf.

Begründung: Das NH_4^+-Ion lenkt bei der Schwingung weiter aus, und diese Schwingung ist damit viel anfälliger gegen Störungen als die Schwingung des ND_4^+-Ions.

Beim teildeuterierten Ion tritt jedoch eine kräftige Schulter bei 2240 cm^{-1} auf.

Begründung: Beim teildeuterierten Ion muß man zunächst bedenken, daß man eine Reihe verschiedenartiger (NH_4^+, NDH_3^+, $ND_2H_2^+$, NHD_3^+ und ND_4^+) Ionen vorliegen hat (s. hierzu Fußnote x) Seite 43). Hierbei überwiegt aus statistischen Gründen die Zahl der "teildeuterierten" bei weitem. Bei diesen "teildeuterierten" Ionen liegt natürlich eine starke Störung der Symmetrie vor, welche die Entartung einer Bande aufheben, oder eine "totalsymmetrische" Schwingung IR-aktiv machen kann.

Soweit eine Zuordnung der Banden des Ammonium-Ions möglich war, ist sie hiermit durchgeführt. Im übrigen ist die Problematik dieser Zuordnung aufgezeigt worden. — Darüber hinaus wurde der merkwürdige Unterschied in den Spektren des NH_4^+-, ND_4^+- und der teildeuterierten Ionen erklärt.

---

x) S. Fußnote x) Seite 35.

2) Das $(CH_3)_4N^+$- und das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion

Im folgenden sollen die Banden dieser Ionen zugeordnet werden. Hierbei soll besonders auf die für uns interessante Frage geachtet werden, ob es Banden gibt, welche durch eine Wechselwirkung dieser Ionen mit dem Harzskelett entstehen.

Die $(CH_3)_4N$-Form

Hierzu Seite 116 - 117, Abb. 14; Seite 138, Abb. 23k; Seite 150, Abb. 24k; Seite 162, Abb. 25k und auch Seite 194, Abb. 36a.

Die $(CH_3)_4N$-Form unterscheidet sich von der Alkali- und Erdalkali-Form durch zusätzliche Banden bei 3037 cm^{-1}, 1495 cm^{-1}x) und 949 cm^{-1}.

Zuordnung

Hierzu wurde zunächst das IR-Spektrum einer wäßrigen $(CH_3)_4NCl$-Lösung aufgenommen (Abb. 36a). Es zeigt im Bereich 2000 - 650 cm^{-1} Banden bei 1488 cm^{-1} und bei 946 cm^{-1}. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung x) mit den oben beschriebenen Banden.

Im Bereich 4000 - 2000 cm^{-1} war nun leider das IR-Spektrum des Ions in der wäßrigen Lösung durch die außerordentlich intensive Wasserbande verdeckt. Es konnten ihm deshalb keine brauchbaren Aussagen entnommen werden xx). Aus diesem Grunde mußte das Raman-Spektrum zu Rat gezogen werden. Die für uns interessanten Raman-Banden des $(CH_3)_4NCl$ in wäßriger Lösung seien hier nach (32) Seite 224 mit Angabe der ungefähren Intensitäten und Polarisationsverhältnisse wiedergegeben xxx): 752 (6) xxx); 955 (dp); 1455 (5 dp); 2991 (3 p) xxx); 3037 (8 dp).

Diese Banden sind in (38) zugeordnet worden. Die Zuordnung will ich hier wiedergeben:

Erstens: Die Bande bei 752 cm^{-1} xxx) ist der total symmetrischen Skelettschwingung des Ions zugeordnet.

---

x) Die Bande liegt wohl bei 1488 cm^{-1} (s.u.). Sie erscheint durch Überlagerung mit der Benzolringschwingung bei 1495 cm^{-1} im Austauscher etwas verschoben.

xx) Wünschenswert wäre deshalb auch eine Untersuchung in D_2O-Lösung.

xxx) Das Handbuch (32) hat diese Bande einer Arbeit von EDSALL (38) entnommen. In dieser Originalarbeit ist die Bande bei 752 cm^{-1} als völlig polarisiert angegeben. Ferner ist die Bande bei 2991 cm^{-1} ebenfalls als völlig polarisiert und nicht wie im Handbuch als depolarisiert angegeben. Letztere Angabe wurde vom Handbuch offenbar falsch übernommen.

Zweitens: Die Bande bei 955 cm^{-1} ist einer dreifach entarteten Skelettschwingung des Ions zugeordnet.

Drittens: Über die Banden bei 3000 cm^{-1} schreibt EDSALL (38) "Alle Methylammonium-Ionen vom Mono- zum Tetramethyl zeigen zwei kräftige Banden. Eine bei 2980 ± 10 und die andere bei 3040 ± 10. Stets ist die Bande bei 2980 völlig polarisiert und die andere bei 3040 völlig depolarisiert. Die Konstanz der Frequenz und Polarisationsverhältnisse legt nahe, daß sie bei all diesen Verbindungen von derselben Schwingung herrühren. Die Banden treten mit kräftigen Intensitäten auch beim $(CH_3)_4N^+$-Ion auf, welches keine NH-Bindungen enthält. Damit müssen sie in Zusammenhang mit der CH_3-Gruppe und nicht mit der NH-Bindung stehen. Die eine ist damit vermutlich durch die symmetrische, die andere durch die asymmetrische Valenzschwingung der CH_3-Gruppe verursacht."

Im IR-Spektrum sind im allgemeinen die depolarisierten Banden des Raman-Spektrums wiederzufinden. Damit müssen wir Banden bei 3037 cm^{-1}, 1455 cm^{-1} und 955 cm^{-1} beobachten, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt x).

Was vermag die IR-Literatur zu diesen Befunden auszusagen? Das $(CH_3)_4N^+$-Ion scheint noch nicht untersucht worden zu sein. Jedoch muß man die asymmetrische Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe nach der allgemeinen Erfahrung ((10) Seite 20) bei 1450 cm^{-1} erwarten.

Weiter entnehmen wir zum Problem der Bande bei 3037 cm^{-1} ((10) Seite 16): Die asymmetrische Valenzschwingung der CH_3-Gruppe ist bei 2962 cm^{-1} zu finden und ist in ihrer Lage normalerweise ziemlich stabil. Sie wird aber unter dem Einfluß elektronenanziehender Atome (z.B. durch O stärker als S) etwas nach größeren Wellenzahlen verschoben.

Unsere Befunde und die Literatur führen zu folgender Zuordnung und nachstehenden Ergebnissen:

Auch bei den $(CH_3)_4N^+$-Ionen im Harzskelett tritt die totalsymmetrische Schwingung bei 752 cm^{-1} im IR-Spektrum nicht auf. Dies läßt darauf schließen, daß das $(CH_3)_4N^+$-Ion in geringerer Wechselwirkung mit dem Harzskelett steht als das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion, vorausgesetzt, die Befunde Seite 39, 40 und 41 sind richtig.

Die Bande bei 949 cm^{-1} ist durch eine dreifach entartete Skelettschwingung verursacht.

Wenn auch unsere Bande bei 1488 cm^{-1} xx) eine starke Abweichung

x) S. Fußnote x) Seite 39.

xx) S. Fußnote x) Seite 37.

nach großen Wellenzahlen zeigt, liegt es x) dennoch nahe, sie der asymmetrischen Deformation der CH_3-Gruppe zuzuschreiben. Jedoch geschieht dies nicht ohne Bedenken.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich bei der Bande bei 3037 cm^{-1} um die stark verschobene asymmetrische Valenzschwingung der CH_3-Gruppe handelt. Diese ist durch den elektronenanziehenden Einfluß des Stickstoffs, welcher durch die besonderen Symmetrieverhältnisse weit heftiger zur Wirkung kommt, so beträchtlich nach großen Wellenzahlen verschoben.

Die $(C_2H_5)_4N$-Form

Hierzu Seite 118 - 119, Abb. 15; Seite 139, Abb. 23 l;Seite 151, Abb. 24 l; Seite 163, Abb. 25 l und auch Seite 194, Abb. 36b.

Die $(C_2H_5)_4N$-Form unterscheidet sich von den Alkali- und Erdalkali-Formen durch zusätzliche kräftigere Banden bei 2988 cm^{-1}, 1488 cm^{-1} und 1223 cm^{-1}xx) und einige nicht näher erwähnte schwächere.

Zuordnung

Hierzu vergleichen wir mit dem IR-Spektrum einer wäßrigen $(C_2H_5)_4N^+$-Ionen-Lösung (Abb. 36b). Im Bereich 2000 - 650 cm^{-1} zeigt es die Bande bei 1488 cm^{-1}, aber nicht diejenige bei 1223 cm^{-1}.

Um einerseits über die Bande bei 1223 cm^{-1} etwas Näheres zu erfahren und um andererseits zu prüfen xxx), ob es sich bei der Bande bei 2988 cm^{-1} um eine Bande des $(C_2H_5)_4N^+$-Ions handelt, wurde wiederum das Raman-Spektrum zu Rat gezogen. Das Raman-Spektrum des Ammoniumjodids ist von SYRKIN und WOLKENSTEIN (39) aufgenommen. Sie fanden neben zahlreichen anderen Banden folgende: 2998 cm^{-1}, 1464 cm^{-1} und 1231 cm^{-1}.

Diese Befunde und die obigen Ergebnisse beim $(CH_3)_4N^+$ lassen auf folgende Zuordnung schließen:

---

x) Die Abweichung unserer Bande bei 1488 cm^{-1} von den Befunden in Raman- und IR-Literatur ist mir unerklärlich. Ein Meßfehler ist ausgeschlossen. Beim $(C_2H_5)_4N^+$-Ion tritt eine entsprechende Abweichung auf.

xx) Bei D_2O-gequollener Probe durch D_2O-Scherenschwingung überdeckt (Abb. 15b).

xxx) Denn bezüglich des IR-Spektrums im Bereich großer Wellenzahlen gilt auch das, was ich beim $(CH_3)_4N^+$-Ion gesagt habe.

Die Bande bei 1224 cm^{-1} ist bei den Ionen im Harz vorhanden, im IR-Spektrum der wäßrigen Ionen-Lösung nicht vorhanden und ist wohl identisch mit der von SYRKIN und WOLKENSTEIN angegebenen Raman-Bande bei 1231 cm^{-1}. Hören wir, was SYRKIN und WOLKENSTEIN (39) hierzu berichten, indem sie das Spektrum des $(C_2H_5)_4N^+$- mit dem des $(C_2H_5)_3N$ vergleichen:

"Was das $(C_2H_5)_3N$ anlangt, so finden sich seine intensiven Linien zum größten Teil im Spektrum des $(C_2H_5)_4NJ$ wieder. Bezeichnend ist das Fehlen der intensiven Bande bei 739 cm^{-1} (6b). Außerdem beobachten wir folgende neue Frequenzen: 667 st und 1231 s. Diese Änderung ist dadurch bedingt, daß $(C_2H_5)_3N$ eine dreiseitige Pyramide mit N an der Spitze und den drei C_2H_5-Gruppen in der Grundfläche darstellt, während $(C_2H_5)_4N^+$ ein reguläres Tetraeder ist."

Damit handelt es sich also bei der Schwingung bei 1231 cm^{-1} um eine Schwingung, welche für das Tetraeder charakteristisch ist. Nehmen wir an, daß es sich um die totalsymmetrische Schwingung handelt x), so ordnen sich alle bezüglich dieser Bande gemachten Beobachtungen in ein geschlossenes Bild. Denn handelt es sich um die totalsymmetrische Schwingung, so ist diese Raman- aber nicht IR-aktiv. Der Sachverhalt, daß wir diese Bande beim Ion im Harz finden, erklärt sich aber damit, daß das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion im Harz etwas deformiert, d.h. die Symmetrie des Tetraeders durch Wechselwirkung mit dem Harz etwas gestört und damit die Bande der "totalsymmetrischen" Schwingung IR-aktiv geworden ist.

Die Bande bei 1488 cm^{-1} entspricht derjenigen der $(CH_3)_4N$-Form. Unsere Bande bei 2988 cm^{-1} dürfte wohl mit derjenigen, welche SYRKIN und WOLKENSTEIN bei 2998 cm^{-1} angeben, identisch sein. Nach dem beim $(CH_3)_4N^+$-Ion Gesagten ist zu vermuten, daß es sich bei dieser Bande ebenfalls um die asymmetrische Valenzschwingung der CH_3-Gruppe handelt. Die CH_3-Gruppe ist hier nicht unmittelbar dem Stickstoff benachbart, und deshalb ist ihre Schwingung wesentlich weniger nach großen Wellenzahlen verschoben als beim $(C_2H_5)_4N^+$-Ion.

Zusammenfassung der Befunde am $(CH_3)_4N^+$- und $(C_2H_5)_4N^+$-Ion

Erstens: Die Bande der $(CH_3)_4N$-Form bei 949 cm^{-1} ist einer dreifach entarteten Skelettschwingung des Ions zuzuschreiben.

Zweitens: Während die anderen Banden (insbesondere auch die

x) Leider sind die Polarisationsverhältnisse im Raman-Spektrum nicht untersucht.

Bande der totalsymmetrischen Schwingung des $(CH_3)_4N^+$-Ion bei 752 cm^{-1}) dieser Ionen im wesentlichen unabhängig davon auftreten, ob sich das Ion im Harzgerippe oder in wäßriger Lösung befindet, tritt beim $(C_2H_5)_4N^+$-Ion eine Bande bei 1223 cm^{-1} auf, welche im IR nur bei dem Ion im Harzskelett, nicht aber in wäßriger Lösung beobachtet werden kann. Im Raman-Spektrum der wäßrigen Lösung ist diese Bande aber zu beobachten. Damit liegt es nahe, daß diese sonst nur Raman-aktive Bande unter dem das Tetraeder des Ions deformierenden Einfluß des Harzskeletts IR-aktiv wird. Das Auftreten dieser IR-Bande ist somit ein Hinweis, der eine relativ starke Wechselwirkung zwischen dem $(C_2H_5)_4N^+$-Ion und dem Harzskelett vermuten läßt.

Drittens: Bei den bei diesen beiden Ionen auftretenden Banden bei 1488 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um die asymmetrische Deformation der CH_3-Gruppe.

Viertens: Beim $(CH_3)_4N^+$-Ion beobachtet man bei 3037 cm^{-1}, beim $(C_2H_5)_4N^+$-Ion bei 2988 cm^{-1} eine Bande. Es liegt nahe, daß es sich bei diesen Banden um asymmetrische Valenzschwingungen der CH_3-Gruppe (normalerweise bei 2962 cm^{-1}) handelt. Die starke Verschiebung nach großen Wellenzahlen ist durch den Einfluß des elektronenanziehenden Stickstoffs, der wohl durch die Symmetrie dieser Moleküle etwas verstärkt zur Wirkung kommt, erklärlich.

Hiermit sind die Ergebnisse, soweit es unsere Untersuchungen zulassen, gedeutet. Eine einwandfreie endgültige Sicherung dieser Deutung würde aber eine eigene Arbeit speziell über diese und ähnliche Ionen erfordern.

VI. Welche Banden des Wassers haben wir zu erwarten bzw. welche können wir beobachten?

Bereich der Valenzschwingungen (ν_1 und ν_3) des Wassers

Die OH-Valenzschwingungen des Wassers bzw. des H_3O^+-Ions findet man im Bereich 3600 - 2850 cm^{-1}.

Die Aufspaltung dieser Bande, hauptsächlich bei der H-Form, ist durch verschiedenartig angelagertes Wasser bedingt (dies wird in Kap. VIII und IX gezeigt).

Symmetrische ν_1 und asymmetrische ν_3 Valenzschwingungen des H_2O-Moleküls fallen verursacht durch starke zwischenmolekulare Wechselwirkung zusammen x).

Die OD-Valenzschwingung des Wassers bzw. des D_3O^+-Ions findet man im Bereich 2650 - 2260 cm^{-1}.
Diejenigen Aufspaltungen dieser Banden, welche durch verschiedenartige Anlagerung des Wassers bedingt sind, bleiben wie bei der H_2O-gequollenen Probe.
Es tritt aber bei allen Salzformen außer der Mg-Form (Näheres hierzu Kap. VIII, Abschn. 2, Seite 61) noch eine zusätzliche Aufspaltung in symmetrische ν_1 und asymmetrische ν_3 D_2O-Valenzschwingung ein. Vgl. hierzu Abb. 23b - 23 l, Seite 130 - 139, mit Abb. 24b - 24 l, Seite 142 - 151. Die Bande bei größeren Wellenzahlen ist verursacht durch die asymmetrische, die bei kleineren durch die symmetrische Valenzschwingung. — Diese Aufspaltung der D_2O-Valenzschwingung begründet sich folgendermaßen x): Der Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkung ist bei D_2O geringer als bei H_2O, da das D bei der Schwingung weniger weit auslenkt als das H. — Dennoch sind die Einflüsse der Wechselwirkung auch bei D_2O noch recht kräftig, wie die Betrachtung der Intensitätsverhältnisse unter Heranziehung der Ergebnisse von GREINACHER, LÜTTKE und MECKE xx) (40) zeigt (symmetrische und asymmetrische

x) Hören wir, was hierzu GREINACHER, LÜTTKE und MECKE in einer Arbeit über Wasser in Lösungsmitteln schreiben ((40) Seite 27): "Die spektrale Lage der OH-Valenzschwingungen (bei 3500 und 3600 cm^{-1}) wird durch das Lösungsmittel stark beeinflußt sie können sich gegenüber den Dampfwerten bis zu 12% nach kleineren Frequenzen verschieben. Die antisymmetrische Schwingung verlagert sich dabei stärker als die symmetrische d.h. mit verstärkter zwischenmolekularer Wechselwirkung rücken die beiden Banden zusammen (Tab. 3). Damit wird verständlich, wieso in Grenzfällen Wasser-Pyridin und im reinen Wasser nur noch eine breite Bande beobachtet wird." S. hierzu insbesondere auch Abb. 2 in (40).

xx) GREINACHER, LÜTTKE und MECKE berichten ((40) Seite 28): "Ähnlich wie sich die Frequenzwerte der beiden Valenzschwingungen mit verstärkter Wechselwirkung annähern, gleichen sich auch ihre Intensitäten an. Bekanntlich absorbiert die symmetrische Valenzschwingung beim Wasserdampf viel schwächer als die antisymmetrische, so daß sie lange Zeit nicht im Infrarotspektrum gefunden wurde. .... Mit zunehmender Wechselwirkung wächst jedoch die Absorptionsstärke der symmetrische Valenzschwingung noch stärker an als die der antisymmetrischen, so daß schließlich beim System Wasser/Pyridin und bei reinen Wasser nur noch eine einzige breite OH-Valenzschwingungsbande beobachtet wird."

Valenzschwingung sind ungefähr gleich kräftig). Näheres hierzu Kap. VIII, Abschn. 2, Seite 61.

Bei den teildeuterierten Proben x) (Seite 153 - 163, Abb. 25a - 25 l) beobachtet man gleich viele OH- und OD-Banden, und zwar ebenso viele wie bei der H_2O-gequollenen Probe. Hierdurch ist mit Sicherheit bewiesen, daß die Aufspaltung der Banden bei der D_2O-gequollenen Probe nicht von verschiedenartiger Anlagerung herrühren kann, was an sich ja auch kaum denkbar wäre.

Die Maxima der OH-Bande sind gegenüber der OH-Bande der H_2O-gequollenen Probe verschoben. Dies rührt wohl daher, daß wir es in diesem Falle ja nicht mehr mit einer symmetrischen bzw. asymmetrischen Schwingung des ganzen Moleküls, sondern nur mit Schwingungen der OH-Gruppen bzw. OD-Gruppen zu tun haben.

Bereich 2500 - 2000 cm^{-1}

Im Bereich 2500 - 2000 cm^{-1} hätten wir auch eine Bande des Wassers zu erwarten.

HARTERT und GLEMSER schreiben über diese von ihnen an Salzhydraten beobachtete Bande ((43) Seite 750):

"Die Spektren der Salzhydrate zeigen schwache Absorption des Kristallwassers bei etwa 4 bis 5 μ (2500 - 2000 cm^{-1}), deren Ähnlichkeit mit der entsprechenden Bande des flüssigen Wassers bei 4,7 μ (2128 cm^{-1}) naheliegt. Diese 4,7 μ-Bande (2128 cm^{-1}) des Wassers wird als Kombinationsfrequenz der inneren Deformationsschwingung des H_2O (ν_2 bei 6,2 μ (1613 cm^{-1})) mit einer gehinderten Rotation des ganzen Moleküls gedeutet (44)."

---

x) Entsprechend wie in Nachfolgendem wurde auch von WDOWENKO und SUGLOBOW (41) (s. auch Anmerkung Seite 80) geschlossen. Auch sie fanden im Rahmen ihrer Arbeit, daß bei "halbschwerem Wasser" statt der Bande der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung nur eine Bande auftritt.

Nun muß man aber erwarten, daß das "halbschwere Wasser" stets einen Anteil H_2O und einen Anteil D_2O enthält, d.h. daß neben der beim HDO nicht aufgespaltenen OD-Schwingung auch aufgespaltene Valenzschwingungen des D_2O auftreten sollten. Solche zusätzlichen aufgespaltenen OD-Banden des D_2O kann man offenbar keine beobachten. Ich erkläre mir dies folgendermaßen:

Die OD-Banden des D_2O gehen in der Bande des HDO unter. Das wird verständlich, wenn man folgendes bedenkt: erstens sind die OD-Banden sehr breit und kräftig; zweitens sind diese Banden des D_2O wesentlich schwächer als die OD-Banden des HDO, da das D_2O nur in der Minderzahl neben dem HDO vorhanden ist und drittens, daß es sich bei der Aufspaltung der Bande des D_2O nur um eine kleine Aufspaltung handelt.
Es ist möglich, daß man hierzu mehr in einer von WDOWENKO und SUGLOBOW zitierten Arbeit von BULANIN (42) erfahren kann, jedoch konnte ich mir diese Arbeit leider bisher noch nicht zugänglich machen.

In der Tat können wir nun in diesem Bereich eine Absorption beobachten. Bei ihr handelt es sich aber im wesentlichen um eine Interferenz, welcher sich die Oberschwingungen der asymmetrischen Valenzschwingungen der $—SO_3^-$-Gruppen bei 1190 cm^{-1} überlagern (s. z.B. Seite 165, Abb. 26a). Die geschilderte Wasserabsorption mag x) nun sehr wohl noch an dieser Absorption beteiligt sein, jedoch benutzte ich bei den Untersuchungen so geringe (vgl. die Intensität der OH-Valenzschwingung meiner Untersuchungen mit derjenigen von HARTERT und GLEMSER), daß diese Bande nur außerordentlich schwach auftreten kann und unter vorliegenden Umständen xx) auf jeden Fall nicht für Aussagen heranziehbar ist.

Scherenschwingung (s) ν_2 des Wassermoleküls

Im Bereich 1700 - 1600 cm^{-1} finden wir die Scherenschwingung (s) des H_2O-Moleküls, die häufig auch einfach als innere Deformationsschwingung des H_2O-Moleküls bezeichnet wird. Ferner treten in diesem Bereich die Knickschwingungen des H_3O^+-Ions auf (43)(45)(46).

Nach dem Deuterieren (D_2O-Quellung) finden wir diese Bande im Bereich 1225 - 1175 cm^{-1} wieder. Man vergleiche z.B. Abb. 6a und 6b, Seite 100 und 101. Leider ist sie dort, da sie sich mit der asymmetrischen Valenzschwingung der $—SO_3^-$-Gruppe überlagert, nur schwer auswertbar.

Um 1200 cm^{-1}

Um 1200 cm^{-1} tritt bei der H-Form eine außerordentlich stark feuchtigkeitsabhängige Bande auf (s. Seite 175, Abb. 27c). Diese

x) Vgl. hierzu auch GREINACHER, LÜTTKE und MECKE ((40) Seite 27):
"Die Bande bei 2100 cm^{-1} wird nur dann beobachtet, wenn gleichzeitig eine relativ starke charakteristische Assoziationsbande zwischen den Wassermolekülen auftritt, so z.B. im flüssigen Wasser und im Eis sowie bei höheren Konzentrationen (>1 Mol/l) des Wassers in Lösung."
Zufolge unserer Ergebnisse in Kap. VIII und diesen Befunden von GREINACHER, LÜTTKE und MECKE ist es recht fraglich, ob diese Bande bei uns zumindest bei geringen Feuchtigkeiten überhaupt auftritt. Für eine einwandfreie Entscheidung wären Untersuchungen mit größerer Schichtdicke erforderlich.

xx) HARTERT und GLEMSER schreiben ((43) Seite 751) bezüglich der Auswertbarkeit dieser von ihnen beobachteten Wasserbande:
"Auch mußten die Sulfate ausgeschieden werden, weil nicht eindeutig zu entscheiden war, in wie weit die Absorption zwischen 4 und 5 µ (2500 - 2000 cm^{-1}) von Oberschwingungen der SO_4-Absorption bei 9 µ (1111 cm^{-1}) herrühren."

Bande habe ich in (2) Seite 51 Knickschwingungen der Wasserstoffatome von W.Br.Bi. hauptsächlich des H_3O^+-Ions zugeordnet. Diese Zuordnung habe ich damals nach Arbeiten von BETHELL und SHEPPARD (45)(46) x) durchgeführt.

Vergleichen wir nun aber Abb. 5a mit Abb. 5b, Seite 98 und 99 und auch die Abb. 6a - 14a mit 6b - 14b, Seite 100 - 117, so sehen wir: Beim Deuterieren verschwindet weder die Bande bei 1200 cm^{-1} (dies kann eindeutig entschieden werden, obwohl die Scherenschwingung des Wassers bei 1600 cm^{-1} bei D_2O-Quellung auch in dem fraglichen Bereich auftaucht), noch taucht irgendeine Absorption in dem zu erwartenden Bereich auf (Faktor 0,73). Damit kann es sich bei dieser Bande weder um die Knickschwingung der Wasserstoffatome der W.Br.Bi, noch um die Oktave einer sehr starken bei 17,2 μ (581 cm^{-1}) auftretenden Absorption des Hydratwassers (s. unten) handeln xx).

Diese Bande ist oben (Seite 23 und 24) der asymmetrischen Valenzschwingung der $-SO_3^-$-Gruppe zugeordnet.

Näheres zu dem Problem, daß diese Bande dennoch außerordentlich feuchtigkeitsabhängig ist, ja beim Trocknen der H-Form sogar weitgehend verschwindet, findet man Kap. IX, Seite 66 ff.

Bei kleinen Wellenzahlen, am Rand unseres Bereiches

Bereits außerhalb des von uns untersuchten Bereichs tritt bei 581 cm^{-1} eine starke Absorption des Hydratwassers auf, deren Oberschwingung ich bereits oben erwähnt habe. HARTERT und GLEMSER ((43) Seite 751) schreiben über diese Bande bzw. deren Oberschwingung:

x) BETHELL und SHEPPARD (46) schreiben:
"Below 2000 cm^{-1}, the spectrum of crystalline $HNO_3 \cdot H_2O$ is markedly different from that of the liquid form. New absorption bands at 738, 815, and 1381 cm^{-1} may be identified with those of the NO_3^--Ion (11). We therefore assign the remaining strong absorptions to the H_3O^+-ion, namely those at 1134 (very strong and broad), ... We therefore assign the absorption bands at 1134 and 1670 in the H_3O^+ spectrum to the vibrations ν_2 and ν_4, because of their great similarity in frequency and intensity to the correspnding bands in the NH_3 spectrum. Indeed the correspondence is so close that it appears very probable that the H_3O^+-ion has analogous pyramidal symmetry."

xx) Sehr wünschenswert wäre es demnach, nicht nur wie BETHELL und SHEPPARD $HNO_3 \cdot H_2O$, sondern auch $DNO_3 \cdot D_2O$ zu untersuchen. Durch eine solche Untersuchung könnten die durch die vorliegende Arbeit bezüglich der von BETHELL und SHEPPARD gegebenen Zuordnung ihrer Bande bei 1200 cm^{-1} aufgekommenen Bedenken geklärt werden.

"Die in Abb. 4 auffallend breite Absorption bei 8,6 μ (1163 cm^{-1}) ist vermutlich eine Oktave einer sehr starken Absorption bei 17,2 μ (581 cm^{-1}) .... Ihre Natur ist noch unklar."
Obwohl diese Bande außerhalb des von mir untersuchten Bereichs liegt, macht sie sich an deren Ende durch ihren starken Ausläufer noch bemerkbar (vgl. hierzu Seite 100 und 101, Abb. 6, oder insbesondere Seite 108 und 109, Abb. 10, jeweils Abb. a und b bzw. s. die Spektren der in wäßrigem Medium aufgenommenen Toluolsulfonsäure Seite 193, Abb. 35).
Die Einflüsse dieser Bande auf die Spektren müssen wir im folgenden bei der Betrachtung der Untergrundabsorption im Bereich kleiner Wellenzahlen beachten.

Untergrundabsorption bei der Säureform

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei der H-Form eine starke Untergrundabsorption, im wesentlichen beginnend bei der OH-Valenzschwingung, nach kleinen Wellenzahlen zu auftritt (vgl. Abb. 5, Seite 98 und 99, mit Abb. 6, Seite 100 und 101).
Bei der D_2O-gequollenen Säureform beginnt die Untergrundabsorption im wesentlichen bei der OD-Valenzschwingung und ist beträchtlich geringer.
Sie ist, wie wir in Kap. IX sehen werden, mit den Eigenschaften des Hydronium-Ions verknüpft.

VII. Welchen Banden können wir Aussagen zum Problem der Hydratation des Austauschers entnehmen?

Nachdem wir die beobachteten Banden zugeordnet haben, können wir uns unserer eigentlichen Aufgabe, der Frage nach der Hydratation des Austauschers, zuwenden.

Die Beobachtungen, welchen wir Aussagen zu diesem Problem entnehmen können, habe ich im folgenden kurz zusammengestellt:

1. Veränderungen an den Banden der Valenzschwingungen (ν_1, ν_3) des Wassers bzw. Hydronium-Ions (Kap. VI).
2. Veränderungen an den Banden der Scherenschwingung (ν_2) des Wassers bzw. Knickschwingung des Hydronium-Ions (Kap. VI).
3. Die Veränderungen an den Banden der $-SO_3^-$-Gruppe, wobei wir

die symmetrische ν_1 bei 1038 cm^{-1} und die asymmetrische ν_3 Valenzschwingung bei 1190 cm^{-1} beobachten (erstere möglicherweise etwas gekoppelt mit der "Aromatenschwingung" bei 1008 cm^{-1}) (Kap. III).

4. Das Auftreten dreier neuer Banden beim Trocknen der H-Form. Diese Banden liegen bei 1350 cm^{-1}, 1172 cm^{-1} und 895 cm^{-1}.
5. Das bei der Säureform auftretende Kontinuum (Kap. VI).
6. Die Banden des NH_4^+-, des $(CH_3)_4N^+$- und des $(C_2H_5)_4N^+$-Ions (Kap. V).
7. Veränderungen der Intensität der Bande der Valenzschwingung der ≥CH-Gruppe um 3050 cm^{-1} (3060 cm^{-1}, 3026 cm^{-1})(Kap. III) in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Austauscher.

Da wesentliche Unterschiede in der Art der Hydratation zwischen den Salzformen und der Säureform bestehen, will ich diese im folgenden getrennt behandeln.

VIII. Hydratation der Salzformen

1) Art der Wasseranlagerung

a) Verhältnisse an den Kationen

Zunächst die Alkali- und Erdalkali-Formen

Hierzu Seite 100 - 113, Abb. 6 - 12; Seite 130 - 136, Abb. 23b - 23h; Seite 142 - 148, Abb. 24b - 24h; Seite 154 - 160, Abb. 25b - 25h; Seite 165, Abb. 26a; Seite 186, Abb. 32; und auch Seite 120 - 122, Abb. 16 - 19.

Die kräftige etwas unsymmetrische Bande mit ihrem Maximum im Bereich 3470 - 3390 cm^{-1}, bzw. die entsprechende OD-Bande, ist im wesentlichen dem am Kation angelagerten Wasser zuzuordnen. Hierfür sprechen folgende Kriterien: Erstens: Die Intensität dieser Bande zeigt (bei konstanter Luftfeuchtigkeit an den Proben) in Abhängigkeit von der Ionenart denselben Gang, der von der Hydratwassermenge an den Kationen in Abhängigkeit von der Ionenart bekannt ist. Hierzu Seite 120 - 122, Abb. 16 - 19 (Näheres s. Seite 56). Zweitens: Die Lage dieser Bande ist meist vom Radius der Kationen abhängig (Näheres s. Seite 57 ff). Drittens: Im Fall der D_2O-Quellung spaltet diese Bande in die Bande der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung auf. Diese

Aufspaltung zeigt in Abhängigkeit von den Kationen ebenfalls den zu erwartenden Gang. Hierzu Seite 142 - 148, Abb. 24b - 24h, sowie Seite 42, 43 (Näheres s. Seite 61, 62).

Damit ist die Behauptung, daß diese sehr kräftige Wasserbande im wesentlichen dem Kationenwasser zuzuschreiben ist, bewiesen.

Ist es möglich, daß sich in der kräftigen Bande dieses Kationenwassers eine zweite schwache Bande eines andersartig angelagerten Wassers verbirgt?
Diese Frage wird uns in Abschnitt b) Seite 51 ff beschäftigen. Stellen wir hier zunächst die etwas speziellere Frage:

Geht eventuell das erste pro Ankergruppe vom Austauscher angelagerte Wassermolekül nicht an das Kation, sondern an einen anderen Platz (s. Kap. XI, Seite 80ff)? Dies ist denkbar, denn die OH-Bande dieser relativ kleinen Menge Wasser könnte bei grösseren Feuchtigkeiten in der mächtigen Kationenwasserbande untergehen, und so könnte uns dieses andersartig angelagerte Wasser verborgen bleiben. Was sagen hierzu unsere Spektren?
Bei der Na-Form wurde das angelagerte Wasser in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit untersucht (Seite 165, Abb. 26a). Diese Untersuchung zeigt, daß die OH-Bande mit abnehmender Feuchtigkeit zwar bevorzugt an ihrer Flanke nach kleinen Wellenzahlen zu abgebaut wird x) (s. Abschnitt b), Seite 51 ff), die Lage des Bandenmaximums aber hierbei erhalten bleibt xx).
Damit scheint es nahezu sicher, daß das bei großen Feuchtigkeiten dominierend vorhandene Kationenwasser beim Trocknen auch als letztes verschwindet.

Jedoch sind wir nach diesem Versuch nur nahezu sicher, denn man könnte sich denken, daß bei der Na-Form zufällig die Bande eines andersartig angelagerten Wassers mit der des am Kation angelagerten Wassers zusammenfällt. Hierdurch würden sich trotz der verschiedenartigen Anlagerung keine verschiedenen Banden ergeben. Die Bande des an das Na^{+}-Ion angelagerten Wassers ist ungefähr 50 cm^{-1} gegenüber derjenigen des an das Mg^{++}-Ion angelagerten Wassers verschoben. Gäbe es nun ein nicht an das Ion, sondern

---

x) Die Eliminierung des Einflusses der Interferenzen auf die Banden s. Seite 14.

xx) Durch Vergleich von Spektrum 17 mit Spektrum D in Abb. 26a sieht man, daß die nach der Trocknung im Austauscher verbliebene Restmenge Wasser bei der Na-Form sehr klein ist.

nders angelagertes Wasser, und fiele dessen Bande zufällig mit er Bande des an das Na^+-Ion angelagerten Wassers zusammen, so ann diese Bande nicht auch mit der Bande des an das Mg^{++}-Ion ngelagerten Wassers zusammenfallen. Wenn das erste pro Ankerruppe angelagerte Wasser nicht an das Kation geht, so muß die H-Bande der Mg- und der Na-Form bei geringen Feuchtigkeiten icht verschieden liegen, insbesondere aber nicht an der gleihen Stelle wie bei großen Feuchtigkeiten auftreten.
nter diesen Gesichtspunkten nahm ich die Spektren Abb. 32, eite 186, auf. Daraus geht hervor, daß sich die OH-Banden der g- und der Na-Form auch bei kleinen Feuchtigkeiten in ihrer age unterscheiden, und daß diese Banden insbesondere auch keine erschiebung gegenüber ihrer Lage bei großen Feuchtigkeiten zeigen x).

Damit ist bewiesen, daß die starke Bande bei großen Feuchtigkeiten hauptsächlich vom Wasser am Kation herrührt, und daß es sich bei geringen Feuchtigkeiten xx) bei dieser Bande nur um das Wasser am Kation handelt.
Hieraus folgt, daß bei der Hydratation der Alkali- und Erdalkali-Formen das erste Wasser pro Ankergruppe ans Kation und anschließend der überwiegende Anteil des angelagerten Wassers ebenfalls ans Kation geht.

Die $(CH_3)_4N$- und die $(C_2H_5)_4N$-Form

ierzu Seite 116 - 119, Abb. 14 - 15; Seite 138 - 139, Abb. 23k, 3 l; Seite 150 - 151, Abb. 24k, 24 l; Seite 162 - 163, Abb. 5k, 25 l; s. auch Seite 37 - 40.

Die Hydratation des $(CH_3)_4N^+$-Ions zeigt keinen wesentlichen Unterschied gegenüber derjenigen der Alkali- und Erdalkali-Ionen. — Hinweise auf eine stärkere Wechselwirkung des Ions mit dem Harzskelett oder den Sulfongruppen wie beim NH_4^+- und $(C_2H_5)_4N^+$-Ion enthalten die Spektren nicht (s. hierzu Seite 38).

---

x) Es ist möglich, daß sich die OH-Bande bei der Mg-Form mit Abnahme der Feuchtigkeit etwas nach kleinen Wellenzahlen, d.h. von der OH-Bande bei der Na-Form weg, verschiebt. Hierdurch würde unser Beweis aber nur noch gestützt (s. hierzu auch Fußnote xx) Seite 60).

xx) S. Fußnote x) Seite 55.

Auch die Hydratation des $(C_2H_5)_4N^+$-Ions scheint sich x) nicht wesentlich von derjenigen der Alkali- und Erdalkali-Ionen zu unterscheiden. — Es sei ergänzend erwähnt, daß sich dieses Ion (unter unseren Bedingungen, 6% Vernetzung) wohl in kräftiger Wechselwirkung mit dem Harzskelett oder den Sulfongruppen befindet (s. Seite 39 - 40).

Die NH_4-Form

Hierzu Seite 114 - 115, Abb. 13; Seite 137, Abb. 23 i; Seite 149, Abb. 24 i; Seite 161, Abb. 25 i; s. ferner Seite 32 - 36.

Die Betrachtung der Hydratation des Ammonium-Ions bildet eine Art Übergang zur Untersuchung der Verhältnisse an den Sulfongruppen; denn die Hydratation des Ammonium-Ions läßt sich nicht diskutieren, ohne die Wechselwirkung der —SO_3^--Gruppe mit dem NH_4^+-Ion in Betracht zu ziehen.

Die beobachteten Banden

Die OH-Bande der H_2O-gequollenen Probe bei 3451 cm^{-1} und die entsprechende Bande der D_2O-gequollenen Probe verschwinden beim Trocknen, ohne daß eine Bande für sie auftaucht, und sind damit dem Hydratwasser zuzuordnen.

Bei den anderen Banden in diesem Bereich handelt es sich (ausgenommen die CH_2- und die >CH-Valenzschwingungen) um Banden des Ammonium-Ions (Seite 32 - 36).

Die Banden liefern folgende Befunde:

1. Die Lage der Banden des Ammonium-Ions weist darauf hin, daß das Ammonium-Ion zumindesten bei getrockneter Ammonium-Form über W.Br.Bi. an die —SO_3^--Gruppen gebunden ist. 2. Die Lage der Banden des Ammonium-Ions ist im Rahmen der von uns untersuchten Feuchtigkeiten nahezu (s. Fußnote x) Seite 34) unabhängig von der Hydratisierung. 3. Die OH-Bande des Hydratwasser unterscheidet sich in ihrer Lage nicht wesentlich von den OH-Banden bei den Alkali- und Erdalkali-Ionen.

---

x) Jedoch ist in diesem Falle die Sicherheit unseres Ergebnisses durch die Seite 6, Fußnote x), dargelegten Bedenken beträchtlich eingeschränkt. Die OH-Valenzschwingung ist erstaunlich weit nach kleinen Wellenzahlen verschoben und möglicherweise etwas in symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen aufgespalten.

Naheliegend, aber keinesfalls gesichert, ist damit folgendes Bild:

Das Ammonium-Ion ist (bei den von uns untersuchten Feuchtigkeiten) über eine kräftige W.Br.Bi an die $-SO_3^-$-Gruppe gebunden. Mit zunehmender Feuchtigkeit wird das Ammonium-Ion mehr und mehr vom Hydratwasser umgeben, wobei es offen bleiben soll, ob das Hydratwasser über W.Br.Bi. an das Ammonium-Ion gebunden ist. Die Bindung des Hydratwassers über W.Br.Bi. an das Ammonium-Ion scheint zwar naheliegend, aber in Anbetracht der Feuchtigkeitsunabhängigkeit der Banden x) des Ammonium-Ions dennoch fraglich.

b) Verhältnisse an den Sulfongruppen

Gibt es auch Wasser, das an die $-SO_3^-$-Gruppen angelagert ist?

Fragen wir zunächst, welche Banden unserer Spektren können noch einer Absorption des Wassers bzw. derjenigen von W.Br. Bi. zugeordnet werden?

Die genaue Betrachtung unserer Spektren wird uns zeigen, daß es bei den von uns untersuchten Feuchtigkeiten der Proben noch eine schwache Absorption gibt, die Wasser zugeschrieben werden kann.

Bei den H_2O-gequollenen Proben äußert sich diese meist nur in einer mit zunehmender Feuchtigkeit der Probe zunehmenden Unsymmetrie der OH-Bande xx). Diese Unsymmetrie wird besonders deutlich, wenn man im Maximum der Bande eine Gerade parallel zur Ordinatenachse einzeichnet, wie dies z.B. in Abb. 23b - 23h, Seite 130 - 136, ausgenommen Abb. 23f, geschehen ist. Lediglich bei der Mg-Form, welche besonders starke Wasseraufnahme zeigt, können wir an der Flanke kleiner Wellenzahlen eine richtige Schulter beobachten (Seite 134, Abb. 23f). — Deutlich wird der Anteil einer kleinen Menge anders angelagerten Wassers auch, wenn man den Abbau der OH-Bande verfolgt (Seite 165, Abb. 26a).

---

x) Wäre das Hydratwasser über W.Br.Bi. an das NH_4^+-Ion angelagert, so müßten sich die Banden des NH_4^+ (W.Br.Bi.-Donatorgruppen!) beim Trocknen der Probe genau in der entgegengesetzten Richtung, d.h. nach großen Wellenzahlen, verschieben.

xx) Die Wechselwirkung des ersten mit dem zweiten pro Ankergruppe an das Kation angelagerten H_2O mag auch einen kleinen Anteil zur zunehmenden Unsymmetrie mit zunehmender Feuchtigkeit der OH-Bande mit sich bringen.

Wir sehen, die Bande wird bevorzugt an ihrer Flanke nach kleinen Wellenzahlen zu abgebaut. — Dies zeigt auch Abb. 16, Seite 120. Bei den in ihr wiedergegebenen Spektren ist bei gleichbleibender Luftfeuchtigkeit(33%) die Feuchtigkeit im Austauscher als Folge der verschiedenen Ionen variiert.

Während wir bei der Betrachtung der OH-Bande die Anwesenheit eines zweiten andersartig angelagerten Wassers nur ahnen, liefert uns die Betrachtung der OD-Bande einen sicheren Beweis und auch genauere Aussagen über dieses anders angelagerte Wasser (Seite 142- 148, Abb. 24b - 24h; Seite 150 und 151, Abb. 24k und 24 l). — Bei den D_2O-gequollenen Proben, bei welchen sich die Banden ja ohnedies schärfer ausbilden, zeigt sich fast x) stets eine deutliche Schulter an der Flanke kleiner Wellenzahlen der OD-Bande. Diese Schulter läßt sich natürlich nur recht ungenau festlegen. Sie liegt bei ungefähr 2340 cm^{-1}. Berechnet man hiernach (Faktor $\frac{1}{0,73}$) die Lage der entsprechenden OH-Absorption, so erhält man ungefähr 3200 cm^{-1}. Dies stimmt mit den Beobachtungen an der OH-Bande überein; denn denken wir uns bei 3200 cm^{-1} mit zunehmender Feuchtigkeit zunehmende Absorption, so wird unsere Kationen-OH-Bande tatsächlich zunehmend unsymmetrischer.

Damit ist in unseren Austauschern noch eine zweite, anders angelagerte Art Wasser vorhanden. Die Menge dieses Wassers nimmt mit zunehmender Feuchtigkeit des Austauschers zu, ist aber im Rahmen der von uns untersuchten Feuchtigkeiten stets relativ klein. Nach den Untersuchungen in Abschnitt a) verschwindet dieses Wasser beim Trocknen vor dem Kationen-Wasser. Die OH-Bande (H_2O-gequollen) dieses Wassers liegt bei ungefähr 3200 cm^{-1}, die OD-Bande (D_2O-gequollen) bei ungefähr 2340 cm^{-1}.

Fragen wir uns nun, wo im Austauscher dieses Wasser angelagert sein kann?

Zwei Arten von Plätzen sind noch denkbar. Erstens: Die Anionen, d.h. die $-SO_3^-$-Gruppen. Zweitens: Der Aufbau einer äußeren Hydrathülle um die Kationen, der ja sehr wohl auch schon lange bevor die innere Hydrathülle um das Kation ausgebaut ist, beginnen könnte.

---

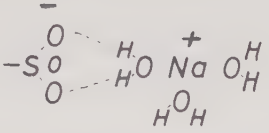
x) Schlecht ausgebildet bei Li- und Na-Form, s. deshalb bei diesen auch Spektren der teildeuterierten Proben (Abb. 25b und 25c, Seite 154 und 155).

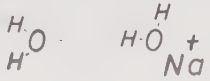
Eine völlig eindeutige Entscheidung, an welchem dieser beiden Plätze sich unsere kleine Menge Wasser befindet, ist nach dem vorliegenden experimentellen Material nicht möglich. Es zeigt sich jedoch, daß es sich wahrscheinlich um Wasser an den $-SO_3^-$-Gruppen handelt.

In der folgenden Diskussion will ich dem Leser die wesentlichen Gesichtspunkte dieses Problems vor Augen führen.

Was sagen die OH-Banden zu diesem Problem aus?

Die Lage (3200 cm^{-1}) unserer OH-Bande, d.h. die starke Verschiebung dieser Wasserbande, scheint zunächst eindeutig für eine W.Br.Bi. nach den negativen Sulfongruppen x) zu sprechen, wie sie in nebenstehendem Schema gezeigt ist xx) (s. aber auch Seite 84). Für eine Anlagerung dieses Wassers an die Sulfongruppen spricht auch der Vergleich der Lage dieser Bande (3200 cm^{-1}) mit der Lage der OH-Bande der den $-SO_3^-$-Gruppen benachbarten OH-Gruppen bei der Säureform (3210 cm^{-1}) (Näheres hierzu s. Seite 64 ff). Jedoch muß man bedenken, daß es sich auch bei der Anlagerung einer zweiten Hydrathülle an das Kation um relativ kräftige W.Br.Bi. handeln würde. Bei der Anlagerung einer zweiten Hydrathülle an Kation handelt es sich ja nicht einfach um die Bildung dimeren Wassers (Absorption 3550 - 3450 cm^{-1}), sondern es kommt der Einfluß des Kations auf das gebildete dimere Wasser hinzu (hierzu nebenstehendes Schema). Dieses Kation bringt eine zusätzliche Verschiebung der Bande der Brücke, die ja insbesondere nach dem, was wir Abschnitt) gesehen haben, beträchtlich ist. — Man muß damit erwägen,





x) Die Tetraederanordnung der $-SO_3^-$-Gruppe ist von SIMON und SCHMIDT (20) durch Raman- und IR-Untersuchungen von Salzen der Hydrogensulfonsäure bewiesen.

x) Ob das Wasser wie im Bild über zwei W.Br.Bi. an die $-SO_3^-$-Gruppe angelagert ist (eine entsprechende Anlagerung gibt GRIESSBACH (1) Seite 134 für die Anlagerung von Wasser an die COOH-Gruppen an) oder ob sich nur eine einfache Brücke ausbildet, kann nach den vorliegenden Untersuchungen nicht sicher entschieden werden.

daß die Bande einer solchen Gruppe ebenfalls beträchtlich verschoben ist und sich nicht wesentlich von der Bande einer Brück zur negativen $—SO_3^-$-Gruppe zu unterscheiden braucht.
Sehen wir nun, ob uns die Betrachtung der Banden der $—SO_3^-$-Gruppen weiterhilft. Allerdings ist dies von vornherein fraglic

Erstens: Da uns das Spektrum der NH_4-Form, bei welcher ja die NH_4^+-Ionen in beträchtlicher Wechselwirkung mit den Sulfongruppen stehen, zeigt (Abb. 13, Seite 114 und 115), daß die symmetrischen Valenzschwingungen der $—SO_3^-$-Gruppe bei 1038 cm^{-1} praktsich nicht, und die asymmetrischen bei 1190 cm^{-1} nur gerade noch mit Sicherheit erkennbar nach kleinen Wellenzahlen verschoben sind. Zweitens: Da es denkbar wäre, daß der Einfluß, den das Kation auf die $—SO_3^-$-Gruppe nimmt, ungefähr gleich dem Einfluß einer an die $—SO_3^-$-Gruppe angelagerten W.Br.Bi. ist. D bedeutet: Wenn das Kation die $—SO_3^-$-Gruppe verläßt und statt dessen sich ein Wasser anlagert, ist keine wesentliche Veränderung der Schwingungen der $—SO_3^-$-Gruppe zu erwarten. Drittens: Die M ge des fraglichen Wassers ist bei den von uns untersuchten Feuc tigkeiten so gering, daß die Zahl der von einer Wasseranlagerun betroffenen $—SO_3^-$-Gruppen gegenüber denen ohne Wasser gering i

Welche Veränderungen können wir an den Banden der Sulfongruppen (ν_3 1190 cm^{-1}, ν_1 1038 cm^{-1}) beobachten?
Abb. 26c, Seite 169, zeigt: Weder an der asymmetrischen (1190 cm^{-1}) noch an der symmetrischen (1038 cm^{-1}) Valenzschwingung läßt sich mit zunehmender Trocknung eine Verschiebung beobachte Bezüglich der Intensitätsänderung s. Seite 15 .
Der Vergleich der Abb. 6 - 9 mit den Abb. 10 - 12, Seite 100 - 113, zeigt jedoch, daß die asymmetrische Valenzschwingung (um 1190 cm^{-1}) bei den Erdalkali-Formen etwas (aber höchstens so vi wie bei der NH_4-Form) gegenüber den Alkali-Formen nach kleinen Wellenzahlen verschoben ist.
Soweit sich den vorliegenden Befunden Aussagen entnehmen lasse sprechen diese gegen eine Anlagerung von Wasser an die $—SO_3^-$-Gruppen.

Diese Befunde zeigen aber, daß die Ionen einen Einfluß auf d $—SO_3^-$-Gruppen ausüben. Daraus folgt, daß sich die Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft der $—SO_3^-$-Gruppen aufhalten und diese sozusagen gegen eine Wasseranlagerung blockieren.

Wägen wir zusammenfassend diese Befunde und Gesichtspunkte gegeneinander ab, so erhalten wir folgendes Bild:

Bei unseren Feuchtigkeiten hält sich das Ion meist in der Nähe der —SO_3^--Gruppe auf und verhindert so weitgehend eine Wasseranlagerung.

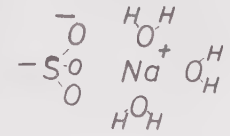
In Anbetracht der starken Verschiebung unserer schwachen Wasserbande dürfte es sich aber dennoch um ein an die Sulfongruppen angelagertes Wasser handeln. Die Menge dieses so angelagerten Wassers nimmt mit zunehmender Feuchtigkeit zu, ist jedoch bei den von uns untersuchten Feuchtigkeiten so klein, daß nur relativ wenige —SO_3^--Gruppen von einer solchen Anlagerung betroffen sind x).

Dieses Bild ist jedoch nicht hinreichend gesichert. Man muß stets erwägen, daß die relativ stark verschobene OH-Bande auch durch die Anlagerung einer äußeren Hydrathülle ans Kation hervorgerufen sein könnte. Denkbar ist auch, daß sowohl die Anlagerung von Hydratwasser an die —SO_3^--Gruppen wie auch die Anlagerung von Hydratwasser als äußere Hydrathülle an das Kation die gemeinsame Ursache unserer stark verschobenen Wasserbande sind.

Für eine sichere Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wären Untersuchungen von Proben mit anderen Ankergruppen, z.B. —COO^--Gruppen heranzuziehen. Eventuell würden auch Untersuchungen von Proben bei größeren Feuchtigkeiten bereits von Nutzen sein.

c) Das Gesamtbild der Wasseranlagerung an die Salzformen bei den von uns untersuchten Feuchtigkeiten

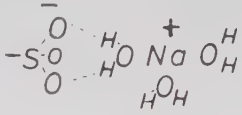
Der weitaus größte Teil des angelagerten Wassers und insbesondere das erste Wassermolekül geht an das Kation x). Das Kation hält sich bevorzugt an der —SO_3^--Gruppe auf. Bei den von mir untersuchten Feuchtigkeiten ist somit der weitaus größte Anteil des Wassers so angelagert, wie in nebenstehendem Schema xx) wiedergegeben.



x) Die zunächst etwas erstaunliche Tatsache, daß sich nur relativ wenig, und insbesondere nicht das erste Wassermolekül pro Ankergruppe an die —SO_3^--Gruppe anlagert, wird im Rahmen eines Vergleichs mit Befunden aus der Literatur Kapitel XI noch näher diskutiert werden.

xx) S. Fußnote x) Seite 53.

Ein kleiner, mit zunehmender Feuchtigkeit zunehmender Anteil Wasser wird anders angelagert.
Wahrscheinlich wird dieses Wasser an den $--SO_3^-$-Gruppen angelagert x). Jedoch ist dies nicht gesichert, denn es muß erwogen werden, daß die schwache Wasserbande, welche die Anwesenheit eines zweiten, andersartig angelagerten Wassers beweist, evtl. auch der Ausbildung einer äußeren Hydrathülle zugeordnet werden kann. Es ist hiernach ein kleiner, mit zunehmender Feuchtigkeit zunehmender Anteil Wasser, eventuell wie nebenstehend angelagert x).



xx)

Dieses Bild sei noch ergänzt durch die Anmerkung, daß die NH_4^+-Ionen in beträchtlicher Wechselwirkung mit den $--SO_3^-$-Gruppen stehen. Ferner durch die Anmerkung, daß sich zwar bei der $(CH_3)_4N$-Form im Spektrum keine wesentliche Wechselwirkung des Kations mit dem Harzgerippe oder den Sulfongruppen bemerkbar macht (s. Seite 37), daß aber das $(C_2H_5)_4N^+$-Ion in betrachtlicher Wechselwirkung mit dem Harzgerippe bzw. den Sulfongruppen zu stehen scheint (s. Seite 39 - 41).

Damit haben wir, soweit dies unsere Spektren liefern, ein Bild der Art der Wasseranlagerung in den Salzformen unseres Austauschers gewonnen.

2) Zusammenhänge zwischen Eigenschaften des Hydratwassers der Ionen und spezifischen Eigenschaften dieser Ionen

Nachdem wir die Art der Hydratation der Austauscherformen kennengelernt haben, wollen wir sehen, ob es feinere Effekte, nämlich Zusammenhänge zwischen den spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen und den Eigenschaften ihres Hydratwassers gibt.

a) Hydratwassermenge in Abhängigkeit von der Ionenart

Zunächst ist unmittelbar ersichtlich (Abb. 16 - 19, Seite 120 - 122), daß die Wasserbanden des Hydratwassers bei konstant gehaltener Feuchtigkeit (33%) an den Proben vom Rb^+ zum Li^+ und vom Ba^{++} zum Mg^{++} in ihrer Intensität zunehmen.

---

x) S. Fußnote xx) Seite 53.
xx) S. Fußnote x) Seite 53.

m von der Intensität der Wasserbanden auf die Hydratwassermenge
n den einzelnen Ionen schließen zu können, müssen wir zunächst
ragen: Ist der Extinktionskoeffizient des Hydratwassers von
er Ionenart abhängig? Hören wir hierzu GREINACHER, LÜTTKE und
ECKE (40) Seite 28:

Wachsende Wechselwirkung führt somit zu einer erhöhten Intensi-
ät der Grundschwingung und zu einem stärkeren Abklingen der
ntensität der Folge der Oberschwingungen." "Die Integralabsorp-
ion der Deformationsschwingung verhält sich umgekehrt wie die
er Valenzschwingungen: sie nimmt mit wachsender Wechselwirkung
b."

n unserem Fall nimmt die Wechselwirkung vom Rb^+ zum Li^+ und vom
a^{++} zum Mg^{++} zu, d.h. wäre die an das jeweilige Ion angelagerte
ydratwassermenge vom Ion unabhängig, so müßte die Intensität
er OH-Valenzschwingung in dieser Reihenfolge zu-, die der H_2O-
eformationsschwingung in dieser Reihenfolge abnehmen.
ir beobachten aber, daß sowohl die Intensität der OH-Valenz-
chwingung wie auch die der H_2O-Deformationsschwingung in dieser
eihenfolge zunehmen. Daraus folgt:

Der Effekt der Beeinflussung des Extinktionskoeffizienten des Hydratwassers durch Wechselwirkung mit den Ionen wird bei weitem dadurch überwogen, daß die Ionen unter gleichen Bedingungen (gleiche Luftfeuchtigkeit an den Proben) verschieden stark hydratisiert sind.

Die angelagerte Hydratwassermenge nimmt somit vom Rb^+ zum Li^+ bzw. vom Ba^{++} zum Mg^{++} zu.

er beobachtete Gang ist in Übereinstimmung mit den Befunden aus
er Literatur ((5) Seite 338 und 340), (49) (53) (Zusammenfassung
ieser Literatur s. (1) Seite 253).

b) Lage der Banden des Hydratwassers in Abhängigkeit von spezifischen Ioneneigenschaften, z.B. ihren Radien und ihrer Ladung

ehen wir uns die Abb. 16 - 19, Seite 120 - 122, und die Tab. 1,
und 3, Seite 126, 140 und 152, und die zu diesen gehörenden
bbildungen an.

Wir erhalten zunächst folgende qualitativen Befunde:

. Die Valenzschwingungen des Wassers verschieben sich x) mit
unehmender Wechselwirkung, d.h. vom Rb^+ zum Li^+ und vom Ba^{++}

x) Bereits 1933 wurden von SUHRMANN und BREYER (52) ähnliche Verschiebungen an der Bande der ersten Oberschwingung des Wassers (1,96 µ, 5208 cm^{-1}) unter dem Einfluß von Li^+, Mg^{++} und Ca^{++}-Ionen beobachtet.

zum Mg^{++}, nach kleinen Wellenzahlen x) (Tab. 1, Spalte 3; Tab. 3, Spalte 3).

2. Die Deformationsschwingungen verschieben sich ebenfalls mit zunehmender Wechselwirkung zunehmend aber umgekehrt, d.h. nach größeren Wellenzahlen (Tab. 1, Spalte 9).

3. Die Verschiebungen sind bei den zweifach geladenen Ionen sehr wesentlich größer als bei den einfach geladenen (Tab. 1, Spalte 3; Tab. 3, Spalte 3 und 8).

4. Die Verschiebungen sind bei den Valenzschwingungen beträchtlich größer als bei den Deformationsschwingungen (vgl. Tab. 1, Spalte 3 mit Spalte 9).

5. Bei den OH-Banden sind diese Verschiebungen wesentlich grösser als bei den OD-Banden x) (vgl. Tab. 3, Spalte 3 und 8).

Richtung und Größe der Verschiebungen (Punkt 1 - 4) sind mi aus der Literatur bekannten Befunden über Wechselwirkungseinflüs auf Wasserbanden in organischen Lösungsmitteln in Übereinstimmun Hören wir hierzu GREINACHER, LÜTTKE und MECKE (40) Seite 27:

"Die spektrale Lage der OH-Valenzschwingungen .... wird durch da Lösungsmittel stark beeinflußt: sie können sich gegenüber den Dampfwerten bis zu 12% nach kleineren Frequenzen verschieben." "Die Frequenz der Deformationsschwingung .... nimmt (im Gegensatz zu den Valenzschwingungen!) in der genannten Folge xx) der Lösungen zu. Die Verschiebung beträgt maximal 3% und bleibt somit, verglichen mit denjeinigen der Valenzschwingungen, relativ gering."

Die beträchtlich stärkere Beeinflussung der OH- als der OD-Bande erklärt sich durch die größere Auslenkung des H bei der Schwingung im Vergleich zu dem D; denn hierdurch macht sich die Anharmonizität des Potentials beim H weit stärker bemerkbar als beim D.

Lassen sich quantitative Gesetzmäßigkeiten finden?

Die Tatsache, daß in Kristallen bisher keine quantitativen Gesetzmäßigkeiten zwischen Bandenverschiebungen und Ioneneigenschaften gefunden werden konnten (hierzu z.B. (33)(37)), wurde von GRAY und WADDINGTON (37) in folgender Weise erklärt: in Kristallen ist insbesondere durch Verschiedenheit der Kristall-

---

x) S. Fußnote xxx) Seite 59.

xx) D.h. Folge zunehmender Wechselwirkungen

struktur x), d.h. sagen wir etwas allgemeiner durch sterische Unterschiede die einfache Gesetzmäßigkeit kompliziert. Bei unserer Hydratwasseranlagerung liegen sterisch einfache einheitliche Verhältnisse vor. Daher dürfen wir auch quantitative Gesetzmäßigkeiten zwischen spezifischen Ioneneigenschaften, z.B. dem Ionenradius und den Banden des Hydratwassers, erwarten xx).

Versuchen wir es mit dem Ansatz $\nu = -\Delta\nu + \nu_0 = a \frac{1}{r^n} + C$; hierin ist ν die Bandenlage, a ein Proportionalitätsfaktor und r der Ionenradius.

Um diese Gesetzmäßigkeit zu prüfen und n zu ermitteln, habe ich in Abb. 20 und 21, Seite 123 - 125, für die Erdalkali-Ionen xxx) die OH- bzw. OD- xxxx) Bandenlagen gegen die reziproken Potenzen der Ionenradien xxxxx) aufgetragen. In Abb. 20 ist dies für die OH-Bande der H_2O-gequollenen, in Abb. 21a für die OH-Bande und in Abb. 21b für die OD-Bande der teildeuterierten Proben durchgeführt. In jedem Fall sind in jeweils drei Diagrammen die Bandenlagen der verschiedenen Formen gegen verschiedene Potenzen (verschiedenes n) der reziproken Ionenradien aufgetragen. Es ist nun zu prüfen, für welches n die Meßpunkte in den einzelnen

---

x) GRAY und WADDINGTON schreiben: "If varying polarizing power and ionization potential are of prime importance we shall expect to discover significant trends within the two series Li, Na, K, Rb, Cs and Ca, Sr, Ba; if they are of secondary importance such trends may be masked by differences due to different crystal structures." .... "Thus any regular variation which might be due to the varying cationic polarizing power is masked by other variations, such as those arising from different lattice spacings."

xx) Wir betrachten im folgenden nur die Banden der Valenzschwingungen, da diese größere Verschiebungen als die Banden der Deformationsschwingungen zeigen.

xxx) Bei den Alkali-Ionen (H_2O-gequollen) zeigt sich zwar die richtige Tendenz der Verschiebung, jedoch ist die Verschiebung im Vergleich zur Streuung der Punkte zu klein, um eine quantitative Auswertung zuzulassen.

Auffallend ist die hohe Wellenzahl bei den OH-Banden der Rb-Form.

xxxx) Zufolge der Aufspaltung der Banden des D_2O (s. nächsten Abschnitt c)) konnten bei den OD-Valenzschwingungen im wesentlichen nur die Befunde der OD-Banden der teildeuterierten Proben herangezogen werden.

xxxxx) Die Ionenradien sind (51) entnommen. Verwendet sind die Werte nach GOLDSCHMIDT unter Annahme einer Koordinationszahl 4.

Fällen die geringste Abweichung von der Geraden zeigen. In dieser Weise erhalten wir n, die Potenz des Ionenradius, von welchem unsere Verschiebung abhängig ist.

Die Betrachtung der Kurven zeigt:

Es gibt in jedem Fall einen Wert n, für den die Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Damit ist unser Ansatz gerechtfertigt.

Bei den H_2O-gequollenen Proben (Erdalkali-Ionen,x)) streuen die Punkte am wenigsten bei n = 3 xx), während die Streuung für n = 1 bzw. n = 4 schon wesentlich größer ist.

Bei den teildeuterierten Proben (Erdalkali-Ionen,x)) ist die Streuung für n = 4 minimal, während sie für n = 2 bzw. n = 6 schon wesentlich größer ist.

Der Faktor a ist erstens abhängig von der Ionenladung, zweitens davon, ob es sich um OH- oder OD-Banden handelt.

Zwischen Bandenlagen und Ionenradien scheint damit tatsächlich eine Gesetzmäßigkeit der Form

$$\nu = -\Delta\nu + \nu_0 = a\,\frac{1}{r^n} + C$$

H_2O-gequollen n = 3 xx)
teildeuteriert, OH-Banden bzw. OD-Banden n = 4
a = a (Ionenladung, D oder H)

zu bestehen.

---

x) S. Fußnote xxx) Seite 59.

xx) Wenn auch die Abweichung des n-Wertes zwischen H_2O und teildeuterierter Probe innerhalb der Fehlergrenze liegt, so soll dennoch erwähnt werden, daß dem Ergebnis bei der teildeuterierten Probe größeres Gewicht beizumessen ist, da gegen den hohen Wert der OH-Bandenlage bei der H_2O-gequollenen Mg-Form aus Abb. 23f, Seite 134, einige Bedenken bestehen.

Erstens: So scheint die OH-Bande in Abb. 32, Seite 186, bei kleineren Wellenzahlen zu liegen als in Abb. 23f.
Zweitens: Es braucht sich bei dieser Abweichung nicht um einen Meßfehler zu handeln, sondern es wäre denkbar, daß sich die OH-Bande bei der Mg-Form zufolge veränderter Wechselwirkung mit zunehmender Trocknung etwas verschiebt.
Dies wäre ein zusätzlicher Effekt, der die obige Gesetzmäßigkeit komplizieren würde.
Drittens: Bereits Fußnote xx) Seite 10 habe ich erwähnt, daß beim Spektrum 23f die CH_2-Bande etwas nach größeren Wellenzahlen verschoben ist. Hierauf sei, obwohl ich dort dafür eine plausible Erklärung gegeben habe, nochmals kritisch hingewiesen.
Es ist damit denkbar, daß es sich in Abb. 23f um einen Meßfehler handelt.

Unsere Messungen liefern nun allerdings noch keinen hinreichenden Beweis für die Details dieser Gesetzmäßigkeit; denn berücksichtigt man die zulässigen Fehlerintervalle (Seite 10), so zeigt sich, daß die gefundenen n-Werte mindestens mit einem Fehler von ± 1 behaftet sind x).

Wenn auch die vorliegenden Messungen diese Gesetzmäßigkeiten nicht zu sichern vermögen, zeigen sie wenigstens deutlich wie man - natürlich abgesehen von der Steigerung der Meßgenauigkeit - zu einer besseren Prüfung dieser Gesetzmäßigkeit kommen kann. Wir sehen, hierzu sind erstens kleinere Ionen, z.B. Beryllium, zu untersuchen. Zweitens sind, und dies dürfte besonders vielversprechend sein, dreifach und noch stärker geladene Ionen heranzuziehen.

Es ist sehr wohl denkbar, daß auch zwischen den Bandenlagen und anderen charakteristischen Größen der Ionen Beziehungen gefunden werden können. Insbesondere wäre es naheliegend, einen Zusammenhang mit den für die Wechselwirkung der Ionen mit ihrer Umgebung charakteristischen Größen den Aktivitätskoeffizienten zu suchen.
Weiter wäre es möglich, mit Hilfe eines Potentialansatzes von LIPPINCOTT und SCHROEDER (54) die energetischen Verhältnisse und insbesondere die Anharmonizitäten zu berechnen.

Es ist jedoch sinnvoll, eine weitere Auswertung aufzuschieben, d.h. erst dann durchzuführen, wenn noch mehr experimentelles Material vorliegt als gegenwärtig.

c) Die Aufspaltung der OD-Valenzschwingung in asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung in Abhängigkeit von der Ionenart

Zunächst möchte ich nochmals daran erinnern, was ich bereits Seite 41 zu dem Problem der Aufspaltung der D_2O-Valenzschwingungen in asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen gesagt habe (Seite 42: Die OD-Valenzschwingung des Wassers ....; ferner die Fußnote x) Seite 42).
Dieser Seite 42 geschilderte Aufspaltungseffekt zeigt einen deutlichen Gang mit dem Ionenradius, d.h. mit der Wechselwirkung, welche die Ionen ausüben.

x) S. Fußnote xx) Seite 60.

Tab. 2, Spalte 4, Seite 140 bzw. die Abb. 24b- 24h, Seite 142 - 148 zeigen:

Die Aufspaltung der D_2O-Valenzschwingungen in asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen ist umso größer, je größer der Ionenradius, d.h. je kleiner die Wechselwirkung Ion D_2O-Molekül ist.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Befunden, die GREINACHER, LÜTTKE und MECKE (40) bei ihren Untersuchungen von H_2O in organischen Lösungsmitteln erhielten. Sie schreiben: "Mit verstärkter zwischenmolekularer Wechselwirkung rücken die beiden Banden zusammen."

Anmerkung zu den zahlreichen Unterschieden zwischen Banden der Schwingungen von H und D

Im Vorangegangenen fand ich eine Reihe (Seite 32-36;42,43; 57 - 61; 61, 62) verschiedenartige Unterschiede zwischen den Banden von Schwingungen des H und des D. Diese Unterschiede wurden alle durch verschieden weite Auslenkung von H und D bei der Schwingung und dem damit unterschiedlich starken Einfluß der Anharmonizität des Potentials erklärt.

Hierzu ergänzend sei folgende Beobachtung von WHALLEY (55) erwähnt. Er fand Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften von H_2O und D_2O. Er schreibt:

"This difference is almost certainly due entirely to the different intermolecular forces resulting from the different configurations of H_2O and D_2O in the groundstate vibrational levels. Because the zero-point vibrations are anharmonic the mean internuclear distance between H and O in H_2O is slightly greater than that between D and O in D_2O. Consequently the electron distributions in H_2O and D_2O are slightly different. The various contributions to the intermolecular potential, viz., the forces due to the electric dipoles (56), quadrupoles, and higher moments, the dispersion forces caused by the polarizability, the repulsive forces (57) and the delocalization forces, will differ because of this."

IX. Hydratation der Säureform und Protonenbeweglichkeit

Die Beobachtungen an der Säureform weichen wesentlich ab. Deshalb will ich, bevor wir mit einer Diskussion beginnen, die Beobachtungen und besonders die beobachteten Abweichungen zusammenstellen.

Das im folgenden entworfene Bild bezieht sich auf die eine von mir untersuchte 10% vernetzte getemperte Probe. Bei H-Formen mit etwas anderen Eigenschaften treten aber keine wesentlichen Unterschiede auf.

1) Zusammenstellung der Beobachtungen

1. Es treten zwei kräftige Banden auf, die OH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, eine bei 3385 cm^{-1} und eine bei 3210 cm^{-1}. Die entsprechenden OD-Valenzschwingungen treten bei 2516 cm^{-1} und 2399 cm^{-1} auf. Jeweils letztere der beiden Banden ist, und zwar besonders bei der H_2O-gequollenen Probe, nach kleinen Wellenzahlen hin verschmiert x). Die Banden zeigen bei Änderung der Feuchtigkeit unterschiedliche charakteristische Intensitätsänderungen xx) (Abb. 27a, Seite 171; Abb. 22a und 22b sowie 23a, Seite 127 - 129; Abb. 24a, Seite 141).
2. Die Bande der Scherenschwingung des H_2O-Moleküls bzw. der H_3O^+-Knickschwingung im Bereich 1700 - 1600 cm^{-1} ist sehr verbreitert. Sie wird mit zunehmender Trocknung von der Seite großer Wellenzahlen her abgebaut und verschiebt sich so etwas nach kleinen Wellenzahlen (Abb. 27b, Seite 173; vgl. mit Na-Form, Abb. 26b, Seite 167).
3. Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der $-SO_3^-$-Gruppe um 1170 cm^{-1} erscheint gegenüber der Na-Form (1190 cm^{-1}) etwas nach kleinen Wellenzahlen verschoben, außerordentlich verbreitert und in ihrer Intensität verstärkt. Diese Bande verschwindet beim Trocknen weitgehend (Abb. 27c, Seite 175; entsprechende Na-Form Abb. 26c, Seite 169). Wie bereits Seite 45 und 46 durch Vergleich von Abb. 5a und 5b, Seite 98 und 99, (H_2O- mit D_2O-gequollener Probe) gezeigt ist, kann es sich bei dieser Schwingung nicht um eine Schwingung des Wassers bzw. H_3O^+ handeln.

---

x) Das Auftreten eines wesentlichen Streueffekts ist bei unserer Untersuchungsmethode unmöglich.

xx) Die Banden verändern aber ihre Lagen bei veränderter Feuchtigkeit nicht wesentlich.
Bei der Verschiebung der Bande 3210 cm^{-1} in Abb. 27a, Seite 171, bei großen Feuchtigkeiten handelt es sich um eine scheinbare Verschiebung, die durch das starke Anwachsen der Nachbarbande bei 3385 cm^{-1} bedingt ist (verstärkt durch die Tatsache, daß die Bande bei 3210 cm^{-1} nur noch sehr schwach ist).

4. Bei starker Trocknung treten drei neue relativ scharfe Banden auf, eine bei 1350 cm^{-1}, eine zweite bei 1172 cm^{-1} und eine dritte bei 895 cm^{-1} (Abb. 27c und 27d, Seite 175 und 177; vgl. mit Na-Form, Abb. 26c, Seite 169). Dieselben Banden treten auch bei starkem Trocknen der D_2O-gequollenen Probe auf (Abb. 29b, Seite 181). Die entstandenen Banden verschwinden beim Aufquellen wieder.
5. Es tritt bei der H-Form im Gegensatz zu allen Salzformen ein starker Untergrund auf. Er beginnt im wesentlichen bei der OH-Valenzschwingung (vgl. Sie Abb. 5a mit z.B. Abb. 6a, Seite 98 - 101). Dieser Untergrund ist bei der D_2O-gequollenen Probe etwas schwächer, aber auch vorhanden und beginnt in diesem Fall im wesentlichen bei der OD-Valenzschwingung (vgl. Abb. 5a mit 5b, Seite 98 und 99). Dieser Untergrund verändert sich mit Veränderung der Feuchtigkeit der Probe charakteristisch (Abb. 27a - 27d, Seite 171, 173, 175, 177).

Wir sehen, die meisten Beobachtungen unterscheiden sich beträchtlich von den Beobachtungen bei den Salzformen.

2) Welches Bild der Hydratationsverhältnisse der Säureform können wir diesen Beobachtungen entnehmen?

Gehen wir die einzelnen Befunde der Reihe nach durch und sehen wir, welche Aussagen sie uns über die Hydratationsverhältnisse vermitteln.

a) Der Valenzschwingungsbereich

Der Vergleich von H_2O- mit D_2O-gequollener Probe (z.B. Abb. 22a und 22b, Seite 127 und 128, mit Abb. 24a, Seite 141) zeigt, daß die Banden bei 3385 cm^{-1} und bei 3210 cm^{-1} OH-Gruppen zuzuordnen sind.
Weiter zeigt die Untersuchung bei verschiedenen Feuchtigkeiten (Abb. 27a, Seite 171), daß sich die Intensitäten der Banden bei veränderter Feuchtigkeit unterschiedlich verändern. Daraus folgt: Die zwei Banden gehören zu zwei verschiedenen OH-Gruppen (nicht etwa zu einer asymmetrischen und symmetrischen Schwingung). Darüberhinaus zeigen diese Intensitätsänderungen der Banden mit der Feuchtigkeit: Erstens: Die Bande bei 3385 cm^{-1} nimmt bei großen Feuchtigkeiten rasch ab und ist bei einer Luftfeuchtigkeit von 7% weitgehend verschwunden. Zweitens: Die Bande bei

3210 cm^{-1} x) ist sogar nach kräftigem Trocknen (5 Tage über P_2O_5) noch beträchtlich intensiv. Sie nimmt mit zunehmender Feuchtigkeit zunächst rasch zu, prägt sich aber, wenn die Feuchtigkeit noch weiter zunimmt, weniger und weniger scharf aus, d.h. sie wird bei großen Feuchtigkeiten zunehmend verschmiert xx). Schließlich bietet uns noch die Betrachtung der ungefähren Wassermenge pro Ankergruppe in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit einen Anhaltspunkt für die Zuordnung unserer zwei OH-Banden. — Leider habe ich an meinen Proben nie eine Absolutbestimmung MolH_2O/Val.Ionen durchgeführt. In der ganz groben Näherung, welche für unsere Folgerung erforderlich ist, können wir hier aber ohne Bedenken einfach Untersuchungen an anderen Polystyrolaustauschern mit Sulfongruppen (48) heranziehen. So können wir z.B. (48) Abb. 1 einer Untersuchung von DICKEL und Mitarbeitern entnehmen, daß die untersuchte und entsprechend unserer, 10% vernetzten Probe, bei 40% Luftfeuchtigkeit 2 MolH_2O/Ankergruppe aufgenommen hat xxx). — Sehen wir uns hiernach in Abb. 27a, Spektrum 8 (43% Luftfeuchtigkeit) an, so sehen wir, daß bei ihm die beiden OH-Banden ungefähr gleich kräftig sind. Wir können damit vermuten, daß bei dieser Feuchtigkeit zwei verschiedene Sorten Gruppen in gleicher Menge vorliegen xxxx).

Zufolge dieser Befunde erhalten wir eine Zuordnung der zwei verschiedenen OH-Banden und damit ein vorläufiges Bild der Hydratationsverhältnisse:

---

x) S. Fußnote xx) Seite 63.

xx) Bei der D-Form (Abb. 29a, Seite 171) prägt sich dieser Sachverhalt deutlicher aus. Man beachte die Schulter bei 2260 cm^{-1}, s. auch Abb. 5b, Seite 98 und 99.

xxx) Bei der in (48) untersuchten Probe handelt es sich allerdings um eine Na-Form. Die H-Form nimmt - wie bekannt - stets etwas mehr Wasser auf. Dieser Unterschied dürfte aber durch das Seite 12, Fußnote x) beschriebene Tempern, das ja die Wasseraufnahme unserer Probe etwas verringert, ausgeglichen sein.

xxxx) Es sei hier nochmals betont, daß diese Betrachtung nur sehr roh ist, zumal wir weder die unterschiedliche Zahl OH-Gruppen in H_3O^+ und H_2O, noch die unterschiedliche Extinktion dieser OH-Gruppen in beiden Fällen, berücksichtigen. Auch die im folgenden (Abschnitt c) zu behandelnden Veränderungen bei starker Trocknung sind außer Betracht gelassen.

Die Bande bei 3210 cm^{-1} ist den Valenzschwingungen der H_3O^+-Ionen zuzuordnen x). Die Verschmierung dieser Bande bei großer Feuchtigkeiten ist durch W.Br.Bi. verursacht. Die Bande bei 3385 cm^{-1} ist durch die Valenzschwingung des Wassers einer dieses H_3O^+-Ion umgebenden Hydrathülle ($H_9O_4^+$-Komplex (50) (72)) verursacht xx).

Damit haben wir folgendes vorläufige Bild:

Mit abnehmender Feuchtigkeit wird demnach zunächst die Hydrathülle um das H_3O^+-Ion, d.h. der $H_9O_4^+$-Komplex, abgebaut.

Bei ungefähr 40% Luftfeuchtigkeit an der Probe liegt ein mit einem H_2O- hydratisiertes H_3O^+-Ion vor. Mit weiter abnehmender Feuchtigkeit verschwindet dieses H_2O, das an das H_3O^+ angelagert ist, während gleichzeitig aber auch bereits H_3O^+-Ionen verschwinden.

Bei Luftfeuchtigkeiten unter 7% nimmt mit zunehmender Trocknung die Zahl der H_3O^+-Ionen stark ab, jedoch bleibt auch nach kräftigem Trocknen (5 Tage über P_2O_5, 25°C) noch eine beträchtliche Anzahl H_3O^+-Ionen übrig.

b) Veränderungen an den Banden der $-SO_3^-$-Gruppen

Sehen wir uns nun das Problem noch von einer anderen Seite an. Welche Veränderungen können wir an der asymmetrischen Valenz

---

x) Die unter unseren Bedingungen für das H_3O^+-Ion gefundene Bande weicht beträchtlich von den in (58) aufgrund von Untersuchungen von HCl, HBr, H_2SO_4 u.ä. angegebenen Bandenlagen ab. Dies wird im folgenden Abschnitt b) verständlich.

xx) Untersucht man niederer vernetzte und insbesondere vor der Untersuchung nicht getemperte Proben, d.h. Proben, die eine größere Wasseraufnahme zeigen, so findet man, daß bei hohen Feuchtigkeiten die Absorption im Bereich 3350 - 3000 cm^{-1} stark ansteigt. Das polymere Wasser absorbiert im Bereich 3400 - 3200 cm^{-1}. Damit dürfte es sich bei dieser Beobachtung um die Anlagerung einer Hydrathülle an die $H_9O_4^+$-Komplexe, d.h. um die Anlagerung einer äußeren Hydrathülle an das H_3O^+-Ion handeln.

Entsprechende Spektren sind in vorliegender Arbeit nicht wiedergegeben, denn dieser Befund müßte erst durch weitere Untersuchungen gesichert werden.

schwingung der $-SO_3^-$-Gruppe x) bei 1170 cm^{-1} beobachten?

Der Vergleich mit der Na-Form zeigt (Abb. 27c, Seite 175, mit Abb. 26c, Seite 169), daß diese Bande der $-SO_3^-$-Gruppe gegenüber der Na-Form ungefähr 20 cm^{-1} nach kleinen Wellenzahlen verschoben, außerordentlich verbreitert und in ihrer Intensität wesentlich verstärkt ist.

Zur Abhängigkeit dieser Bande von der Feuchtigkeit entnehmen wir Abb. 27c, Seite 175: Die Bande zeigt bei Veränderung der Feuchtigkeit der Probe beträchtliche Intensitätsänderungen. Die Bande nimmt bei großen Feuchtigkeiten (90% bis 43% Luftfeuchtigkeit, Spektrum 1 - 10) nur wenig, bei zunehmender Trocknung (unter 30% Luftfeuchtigkeit, Spektrum 10- 19) in ihrer Intensität stark ab. Gleichzeitig kann man mit zunehmender Trocknung das Entstehen einer scharfen Bande bei 1172 cm^{-1} (Näheres zu dieser Bande s. nächsten Abschnitt) beobachten.

Es ist nun bekannt, daß unter dem Einfluß der Anlagerung einer W.Br.Bi.auch die Valenzschwingungen der von der Anlagerung betroffenen Gruppe (W.Br.Bi, Akzeptor Gruppe) im allgemeinen etwas verbreitert und nach kleinen Wellenzahlen verschoben werden.

Hiernach können wir aus unseren Befunden folgendes schließen:

Das H_2O^+-Ion hält sich in unmittelbarer Nachbarschaft der $-SO_3^-$-Gruppe auf xx) und steht in starker Wechselwirkung mit dieser (Näheres über die Art der Wechselwirkung s. Abschnitt 3), Seite 72).

---

x) Die symmetrische Valenzschwingung bei 1033 cm^{-1} zeigt erstaunlicherweise keine entsprechend kräftige Veränderung. Sie nimmt zwar bei geringen Feuchtigkeiten mit zunehmender Trocknung wie die asymmetrische Schwingung ab, ist aber im Vergleich mit der Na-Form weder in ihrer Lage wesentlich verschoben, noch in ihrer Intensität wesentlich verstärkt.

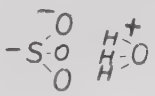
Die Beziehung zwischen asymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung, welche von BELLAMY und WILLIAMS aufgestellt wurde (23), ist hier nur im Rahmen einer rohen Betrachtung gültig, da es sich nicht um isolierte Sulfongruppen, sondern um Sulfongruppen unter dem Einfluß von Ionen bzw. W.Br.Bi. handelt.

Ich halte es für sehr wohl denkbar, daß Betrachtungen, welche an diesen Unterschied zwischen asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen anknüpfen, das Bild weiter zu verfeinern gestatten.

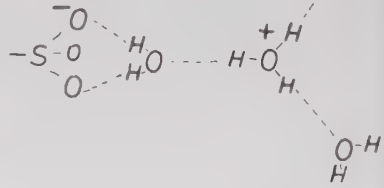
xx) S. Fußnote x) Seite 53.

Man hat damit bei kleinen Feuchtigkeiten einfach einen $—SO_3^-H_3O^+$-Komplex vorliegen, wie im Schema gezeigt ist. Mit zunehmender Feuchtigkeit wird das H_3O^+ zunehmend hydratisiert, und es entsteht dann schließlich ein $—SO_3^-H_9O_4^+$-Komplex, wie ihn das Schema zeigt.

kleine Feuchtigkeiten



große Feuchtigkeiten



Angemerkt sei noch: Die starke Abnahme dieser Bande (1170 cm^{-1}) bei kräftiger Trocknung (Luftfeuchtigkeit unter 30%) ist durch eine im nun folgenden Abschnitt zu diskutierende Zerstörung der $—SO_3^-H_3O^+$-Komplexe verursacht.

c) Die bei der Trocknung entstehenden Banden bei 1350, 1172 und 895 cm^{-1}

Experimentelle Befunde

Mit zunehmender Trocknung (unter 30% Luftfeuchtigkeit) treten drei Banden auf; eine bei 1350 cm^{-1}, eine zweite bei 1172 cm^{-1} und eine dritte bei 895 cm^{-1}, während die breite Bande bei 1170 cm^{-1} zunehmend verschwindet. Bei der Na-Form tritt nichts Entsprechendes x) ein (Abb. 27c und 27d, Seite 175 und 177; Na-Form Abb. 26c, Seite 169).

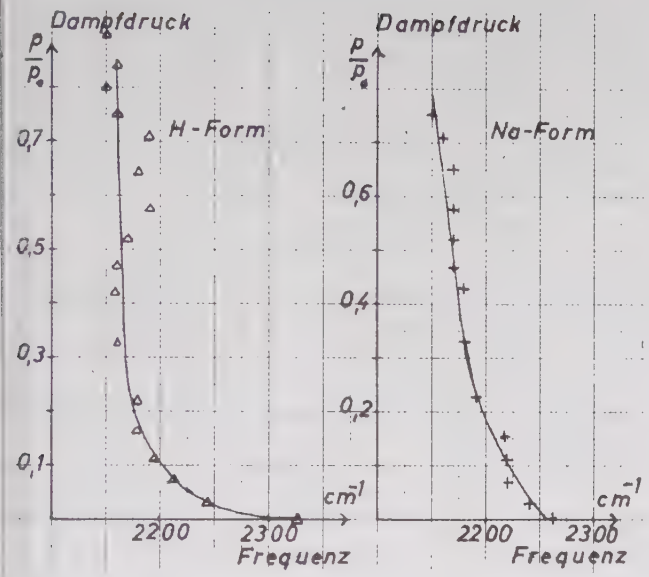
Diesen Befund ergänzen folgende weiteren Beobachtungen:

1. Die entstandenen Banden verschwinden beim Aufquellen wieder, d.h. der mit dem Entstehen der Banden verknüpfte Vorgang ist reversibel.
2. Bei der D_2O-gequollenen Probe ergeben sich mit zunehmender Trocknung bezüglich dieser Banden keine Unterschiede (Abb. 29a und 29b, Seite 180 und 181).
   Damit kann es sich nicht um Banden in Zusammenhang mit der Schwingung eines Wasserstoffatoms handeln.

---

x) Zu der bei der Na-Form auftretenden Intensitätsverringerung der Bande bei 1190 cm^{-1} mit zunehmender Trocknung s. Seite 15.

3.



Bei starker Trocknung wandert die Interferenz von 2200 cm^{-1} bei der H-Form weit beträchtlicher nach kleinen Wellenzahlen als bei der Na-Form (Abb. 1), d.h. die Folie der H-Form zieht sich weit stärker zusammen als die Folie der Na-Form.

Abb. 1
Verschiebung der Interferenzen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Proben x) xx)
a) H-Form b) Na-Form

Diskussion dieser Befunde

Trotz dieser mannigfachen Befunde konnte das Problem des Entstehens dieser Bande noch nicht einwandfrei geklärt werden xxx). Es wird sich in der folgenden Diskussion der Verhältnisse aber zeigen, daß eine Anhydridbildung als Ursache für das Entstehen dieser neuen Bande denkbar ist.

Ich erinnere zunächst an die Ausführungen Seite 22 und 23 über die Banden von $—SO_3^-$- bzw. $—SO_2—$-Gruppen.

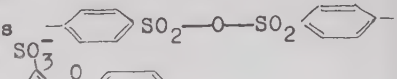
x) Die Werte sind Abb. 27a, Seite 171, und 26a, Seite 165 bzw. den zugehörigen Tabellen entnommen.

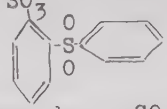
xx) Die Streuung der Punkte ist beträchtlich; erstens, da die Interferenz ja recht breit ist, zweitens, da sie sich mit der Oberschwingung der Valenzschwingung der Sulfongruppen und eventuell einer Wasserabsorption überlagern (s. Seite 43 und 44).

xxx) S. Fußnote x) Seite 70.

Hiernach folgt aus den Veränderungen an den Banden der Sulfongruppen, daß bei der Trocknung der H-Form aus den $—SO_3^-$-Gruppen $—SO_2—$-Gruppen entstehen.

Welche Vorgänge sind beim Trocknen der Probe denkbar, die zu solchen Veränderungen führen?

Erstens: Die Bildung des Anhydrids 

Zweitens: Die Bildung des Sulfons 

Drittens: Eine grundlegende Umordnung der $—SO_3^-$-Gruppe bei Anlagerung des Protons, d.h. bei dem Vorgang

$$—SO_3^-H_3O^+ \rightarrow —SO_3H + H_2O.$$

Im folgenden will ich nun diese drei Möglichkeiten anhand der obigen Befunde diskutieren.

Wäre die Veränderung der dritten Art für das Entstehen dieser Banden verantwortlich, so wäre das Entstehen der Bande bei 895 cm^{-1} wie auch die starke Kontraktion der Probe 3) unerklärlich.

Handelt es sich um eine Veränderung der zweiten Art, so wäre die Bande bei 895 cm^{-1} durch die Nickschwingung des bei Sulfonbildung übrig bleibenden einzelnen Wasserstoffatoms am Benzolring zu erklären, was recht vernünftig erscheint (die Nickschwingung der zwei Wasserstoffatome bei 830 cm^{-1} nimmt jedoch mit zunehmender Trocknung kaum ab!).
Mit dieser Art Veränderung ist aber der Befund, daß der Vorgang reversibel ist 1), nur schwer verträglich.

Mit einer Anhydridbildung, d.h. mit einer Veränderung der dritten Art, wären alle oben erwähnten Befunde verträglich. Die Bande bei 895 cm^{-1} könnte man dem "Brückensauerstoffatom" in der $—SO_2—O—SO_2—$-Gruppe zuschreiben.
Um dies zu sichern, nahm ich das Spektrum des Toluolsulfonsäureanhydrids (in Nujol) auf (Abb. 37, Seite 195). Dieses Spektrum

x) Ergänzend erwähnt sei hier, daß auch bei der Kristallisation die Toluolsulfonsäure und ihr Natriumsalz (Abb. 38, Seite 196) wesentlich unterschiedliches Verhalten zeigt. Während bei der Kristallisation keine Veränderung des Spektrums des Natriumsalzes eintritt, unterscheidet sich das Spektrum der Toluolsulfonsäure in kristallisiertem Zustand (Abb. 40, Seite 197) beträchtlich von dem Spektrum der wäßrigen Lösung (Abb. 35, Seite 193)(wie auch vom Spektrum unserer getrockneten H-Form).

ergab ein von dem erwarteten etwas abweichendes Ergebnis und liefert damit keinen einwandfreien Beweis.

Man beobachtet Banden bei

(1307, 1295) cm^{-1}	asymmetrische Valenzschwingung der —SO_2—-Gruppe	Aufspaltung ist durch Kopplung zwischen den beiden —SO_2—-Gruppen bedingt
(1194, 1173) cm^{-1}	symmetrische Valenzschwingung der —SO_2—-Gruppe	
1120, 1085, 1016 cm^{-1}	"Aromatenschwingungen"	
810 cm^{-1}	Nickschwingungen der zwei Wasserstoffatome am Benzolring	
724 cm^{-1}	evtl. Valenzschwingung des "Brückensauerstoffatoms"	
656 cm^{-1}	evtl. Valenzschwingung der CS-Gruppe	

Ist trotz dieses Befundes am Toluolsulfonsäureanhydrid eine Anhydridbildung für das Entstehen unserer Banden denkbar?

Es ist sehr wohl denkbar, daß die Banden der zwei —SO_2—-Gruppen (1307, 1295 cm^{-1} und 1194, 1173 cm^{-1}) in unserem Fall nicht wie beim Toluolsulfonsäureanhydrid durch Kopplung aufgespalten sind.

Auch die Verschiebung (44 bzw. 12 cm^{-1}) dieser Banden (1307, 1295 cm^{-1} und 1194, 1173 cm^{-1}) gegenüber den Banden, welche wir bei unserer H-Form beobachten, ist durchaus verständlich, zumal ja auch die Nickschwingung um 20 cm^{-1} verschoben ist.

Jedoch ist eine Verschiebung unserer Bande bei 895 cm^{-1} nach 724 cm^{-1}, d.h. um 171 cm^{-1} nur schwer zu verstehen.

Ordnet man diese Bande jedoch der Valenzschwingung des "Brückensauerstoffatoms" zu, so erscheint eine solche Verschiebung nicht unmöglich. Denn bedenkt man, daß die Anhydridbildung bei uns im Gegensatz zum Toluol eine Art Ringbildung ist, so nimmt in diesem Ring das fragliche Sauerstoffatom ja einen sehr wesentlichen Platz ein.

Eine Klärung dieses Problems und damit auch der Frage, was tatsächlich beim Trocknen der H-Form passiert, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eines jedoch ist sicher, daß bei dieser Trocknung aus den $-SO_3^-$-Gruppen $-SO_2-$-Gruppen entstehen, und daß diese Veränderung damit mit dem Abbau der $-SO_3^-H_3O^+$-Komplexe im unmittelbaren Zusammenhang steht.

3) Die Untergrundabsorption (Protonenbeweglichkeit)

Weitere Aussagen zu unserem Problem liefert uns die Kontinuumsabsorption.

Stellen wir zunächst die Befunde zusammen:

1. Wir sehen, daß bei der H-Form im Gegensatz zu der Salzform ein Kontinuum auftritt (vgl. Abb. 5a mit z.B. Abb. 6a, Seite 98 - 101).

2. Dieses Kontinuum beginnt im wesentlichen bei der OH-Valenzschwingung (Abb. 5a bzw. 27a, Seite 171).

3. Bei der D-Form ist dieses Kontinuum beträchtlich schwächer, aber auch vorhanden. Es beginnt in diesem Falle im wesentlichen bei der OD-Valenzschwingung (vgl. Abb. 5a mit 5b, Seite 98 und 99).

4. Diese Kontinuumsabsorption ist feuchtigkeitsabhängig. Sie nimmt bei großen Feuchtigkeiten mit der Feuchtigkeit schwach x) bei kleinen mit der Feuchtigkeit stark ab.

   Dies zeigt Abb. 2, Seite 73, in welcher für eine H-Form und für eine Na-Form die Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit der Proben aufgetragen ist. Die Werte habe ich Abb. 26a und 27b bzw. den zu diesen Abbildungen gehörenden Tabellen entnommen.
   (Abb. 27a - 27d, Seite 171, 173, 175 und 177).

5. Diese Veränderung des Kontinuums steht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem im obigen Abschnitt erklärten Entstehen der drei Banden (1350, 1172 und 895 cm^{-1}) bei der Trocknung. Dies entnehmen wir Abb. 3, Seite 74. In ihr ist $\int \ln \frac{I}{I_0} d\nu$ die integrale Extinktion der Bande bei 1350 cm^{-1} gegen $\ln \frac{I}{I_0}$

x) Es wäre zur Not denkbar, daß diese relativ schwache Abnahme bei großen Feuchtigkeiten sich einfach durch den Ausläufer der Wasserbande erklärt. Die bezüglich dieser schwachen Abnahme bei großen Feuchtigkeiten im folgenden gezogenen Schlüsse seien durch diese Bedenken etwas eingeschränkt.

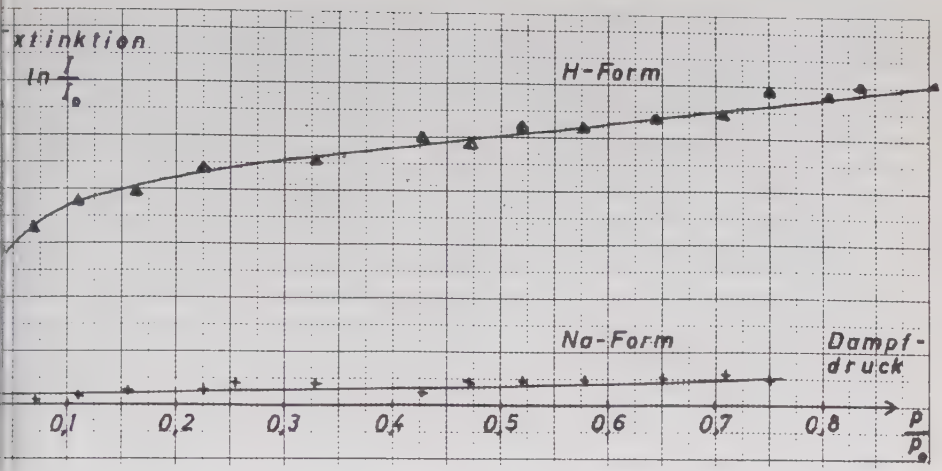


Abb. 2

Die Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit an den Proben (H-Form, Na-Form)

Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1} aufgetragen. Der Parameter ist die Luftfeuchtigkeit an der Probe.

Bei großen Feuchtigkeiten (über 60% Luftfeuchtigkeit) nimmt die Untergrundabsorption ab, ohne daß sich die vorhandene H_3O^+-Ionenzahl ändert.
Bei geringer Feuchtigkeit (unter 7% Luftfeuchtigkeit) ist jedoch die Abnahme der Untergrundabsorption dem Entstehen der Bande bei 1350 cm^{-1}, d.h. dem Verschwinden der H_3O^+-Ionen proportional.

Damit hat die Abnahme der Untergrundabsorption mit zunehmender Trocknung zwei Ursachen, wobei die eine Ursache x) bei großer Feuchtigkeit, die andere Ursache bei kleiner Feuchtigkeit allein verantwortlich ist. Bei mittleren Feuchtigkeiten (gekrümmter Teil der Kurve) jedoch sind beide Ursachen für die Untergrundabsorptionsabnahme verantwortlich.

Die erste Ursache steht wohl x) im Zusammenhang mit dem Abbau der H_9O_4-Komplexe.

x) Eingeschränkt durch das Bedenken Fußnote x) Seite 72.

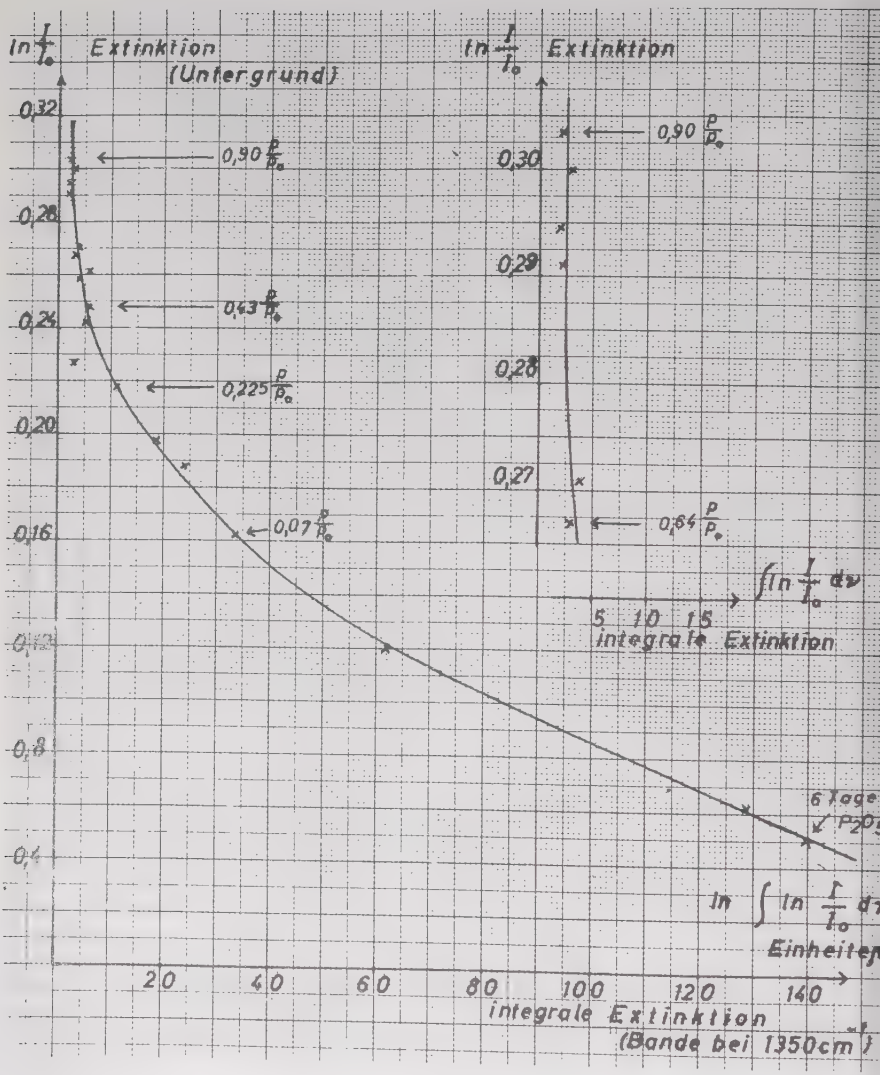


Abb. 3

Integrale Extinktion der Bande der H-Form bei 1350 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Untergrundabsorption bei 1950 cm^{-1};
Parameter Luftfeuchtigkeit an der Probe

Die zweite ist durch den Abbau der $-SO_3^- H_3O^+$-Komplexe begründet.

6. Es liegt nach Abb. 31, Seite 184 und 185, nahe, daß die Stärke des Kontinuums mit zunehmender Sulfonierung zunimmt, jedoch wäre dies experimentell noch besser zu prüfen.

Wie kommt dies Kontinuum zustande?

Sind aus der Literatur ähnliche Beobachtungen bekannt?

Bereits 1933 wurde von SUHRMANN und BREYER (59) bei der spektroskopischen Untersuchung starker Säuren im ersten Oberschwingungsbereich ein ähnlicher Effekt gefunden und gedeutet. An diesen Effekt wurden vor einigen Jahren von WICKE, EIGEN und ACKERMANN (60) x) interessante Betrachtungen angeknüpft und eine neue Deutung gegeben. Sie schreiben (60) Seite 345 - 347:

"Ein solches Kontinuum läßt sich aus der verbreiternden Wirkung von Wasserstoff-Brückenbindungen allein nicht verstehen. Vielmehr ist daraus zu schließen, daß die Lebensdauer eines individuellen Hydroniumions in wäßriger Lösung die Größenordnung intramolekularer Schwingungszeiten nicht wesentlich übersteigt. Diese Lebensdauer ist begrenzt durch den Übertritt einer Wasserstoffpartikel des betreffenden H_3O^+-Komplexes als Proton zu einer benachbarten H_2O-Molekel."

Um zu einer quantitativen Deutung zu kommen, zerlegen WICKE, EIGEN und ACKERMANN (60) (wie auch bereits SUHRMANN und BREYER (59)) die Extinktion in zwei Anteile, einen Anteil ε_f der freien H_2O-Molekeln, und einen Anteil ε_g derjenigen H_2O-Molekeln, die durch Protonen beeinflußt sind.

$$\varepsilon_s = zq\,\varepsilon_g + (I - zq)\,\varepsilon_f$$

Hierin ist z die Zahl der pro H^+-Ion beeinflußten H_2O-Molekeln und $q = \frac{n_{H^+}}{n_{H_2O}}$, d.h. das Verhältnis der Protonen zum Wasser.

Sie finden bei diesen Betrachtungen, daß sich die beobachtete Kontinuumsabsorption dann zwanglos erklärt, wenn sie z = 4, d.h. einen $H_9O_4^+$-Komplex annehmen, innerhalb welchem sich die positive Ladung nahezu frei bewegt.

Diese Deutung wurde von ACKERMANN (61) in allerletzter Zeit wieder aufgegriffen, der bei der Absolutbestimmung des Extink-

x) Zwei neue Arbeiten von EIGEN und DE MAYER (72) und von EIGEN (73) bringen eine theoretische Fundierung des früher von WICKE, EIGEN und ACKERMANN (60) gegebenen Bilds. Diese Arbeiten wurden mir leider zu spät bekannt, sodaß ich sie für die Auswertung meiner Befunde nicht mehr heranziehen konnte.

tionskoeffizienten von H_2O folgendes fand:

"In sauren und alkalischen Lösungen wurde eine wesentliche Intensitätsabnahme der Grundschwingung, dafür aber das Auftreten eines breiten Kontinuums zwischen 2 und 9 μ (5000 - 1111 cm^{-1}) beobachtet. .... Die Zusatzabsorption wurde aufgrund einer früheren Arbeit (60) durch die Bewegung von Defizit- und Überschußprotonen in Assoziationskomplexen des Wassers erklärt."

Nachdem wir an Hand der Literatur Kenntnis darüber gewonnen haben, welche Art Ursachen unsere Kontinuumsabsorption hat, kehren wir wieder zu unseren experimentellen Beobachtungen zurück.

Hiermit erhalten wir folgende Deutung unserer Befunde:

Bei kleinen Feuchtigkeiten

Die Lebensdauer des H_3O^+ im $—SO_3^-H_3O^+$-Komplex ist nicht wesentlich größer als die Schwingungsdauer. Der Grund hierfür ist, daß immer wieder eines der Wasserstoffpartikel zur $—SO_3^-$-Gruppe hinüberspringt, d.h. die Protonen fluktuieren innerhalb des $—SO_3^-H_3O^+$-Komplexes.

Bei großen Feuchtigkeiten

Hier können die Protonen im gesamten $—SO_3^-H_9O_4^+$-Komplex fluktuieren, d.h. von der Fluktuation sind noch mehr OH-Gruppen betroffen. Deshalb nimmt die Untergrundabsorption mit dem Entstehen dieser größeren Komplexe noch etwas zu x).
Der wesentlich geringere Untergrund beim D als beim H hat seine Ursache in der zufolge der größeren Masse geringeren Beweglichkeit des D.

In der entsprechenden Weise wie SUHRMANN und BREYER (59) bzw. WICKE, EIGEN und ACKERMANN (60) ihre Ergebnisse quantitativ erfaßt haben (s.o.) dürfte dies auch hier möglich sein.
Es wäre lediglich erforderlich, daß wir unseren Extinktionskoeffizienten etwas anders aufspalten.
Jedoch würde diese hier angedeutete Betrachtung zu weit führen und soll späteren Ausführungen vorbehalten bleiben. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß eine solche quantitative Betrachtung zu einer weiteren Verfeinerung des gegebenen Bilds führen wird.

Angemerkt sei noch: Diese anomale Beweglichkeit der Ladung bei der H-Form ist in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß Säuren durch das anomale Verhalten der Protonen eine weit

---

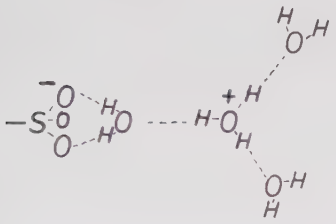
x) Eingeschränkt durch das Bedenken Fußnote x) Seite 72.

größere Leitfähigkeit besitzen als Salzlösungen. Diese Beobachtung ist insbesondere auch in Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen an Ionenaustauschern (62).

4) Gesamtbild der Wasseranlagerung an der Säureform einschließlich der Ergebnisse der Protonenbeweglichkeit

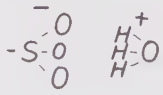
Bei großen Feuchtigkeiten

Bei großen Feuchtigkeiten liegt ein $--SO_3^-H_9O_4^+$-Komplex vor (s. Schema). Innerhalb dieses Komplexes sind die Protonen weitgehend frei beweglich.
Zwischen dem $H_9O_4^+$ und dem $--SO_3^-$ besteht starke Wechselwirkung.



Mit zunehmender Trocknung

Mit zunehmender Trocknung wird die Hydrathülle um das H_3O^+-Ion, d.h. der $H_9O_4^+$-Komplex zunehmend abgebaut.
Bei ungefähr 40% Luftfeuchtigkeit an der Probe liegt ein einfach hydratisiertes H_3O^+-Ion vor.
Schließlich bleibt nur noch ein $--SO_3^-H_3O^+$-Komplex (s. Schema) übrig. Hierin springen die Wasserstoffpartikel häufig (im Vergleich zur Schwingungsdauer) zu der $--SO_3^-$-Gruppe, d.h. die Protonen fluktuieren innerhalb des Komplexes heftig.



Im Bereich 40 - 7% Luftfeuchtigkeit an der Probe verschwindet einerseits das letzte Hydratwasser am H_3O^+-Ion, andererseits geht diesem Verschwinden auch schon ein Verschwinden von H_3O^+-Ionen parallel.

Bei geringen Feuchtigkeiten

Bei geringen Feuchtigkeiten entstehen mit abnehmender Feuchtigkeit zunehmend drei neue Banden bei 1350 cm^{-1}, 1172 cm^{-1} und 895 cm^{-1}.

Diese Banden lassen darauf schließen, daß sich mit zunehmender Trocknung die —SO_3^--Gruppen in —SO_2—-Gruppen umwandeln.

Als Ursache denkbar ist hierfür eine Sulfonbildung, wahrscheinlicher aber die Bildung des Sulfonsäureanhydrids. Eine endgültige Klärung dieses letzteren Vorgangs war noch nicht möglich.

Soweit die Deutung unserer Befunde an der Säureform. Sie hat uns zu einem Bild der Hydratationsverhältnisse und zu Aussagen über die Beweglichkeit der Protonen im Austauscher geführt Diesem Bild kommt einige Wahrscheinlichkeit zu. Es wäre aber wünschenswert, wenn dieses Bild durch andere Untersuchungen, z.B. Leitfähigkeitsmessungen oder Kernresonanzuntersuchungen, geprüft und noch verfeinert würde.

X. Ein Einfluß des Hydratwassers auf das Harzskelett

Veränderungen der aromatischen ≥CH-Valenzschwingung unter dem Einfluß des Hydratwassers

Sofern das Hydratwasser einen Einfluß auf das Harzskelett ausübt, müssen wir Veränderungen an den Banden, die auf Schwingungen von Teilen des Harzskeletts beruhen, beobachten können.

In der Tat tritt eine beträchtliche Intensitätsänderung der Bande der ≥CH-Valenzschwingungen bei 3050 cm^{-1} bei Veränderung der Feuchtigkeit, d.h. unter dem Einfluß des Hydratwassers, auf.

Zunächst möchte ich die den Spektren entnehmbaren Beobachtungen zusammenstellen

Erstens: beim Trocknen der Na-Form (Abb. 26a, Seite 165) sehen wir, daß die Bande um 3050 cm^{-1} bei kräftiger Trocknung (Spek-

trum 14, 15 und 17) merklich ansteigt. Die starke Hydratwasserbande könnte sich durch ihren Ausläufer in diesem Bereich noch bemerkbar machen, d.h. es wäre beim Trocknen genau das Gegenteil, nämlich eine Abnahme der Absorption in diesem Bereich zu erwarten.

Um von den Veränderungen, die der Ausläufer der Hydratwasserabsorption verursacht, unabhängig zu sein, wollen wir nun noch eine D_2O-gequollene Probe betrachten.

Zweitens: Verfolgen wir die Trocknung einer D_2O-gequollenen Probe. In Abb. 4 (Ausschnitt aus Abb. 29a Seite 180, hierzu auch Seite 13) sind fünf Spektren wiedergegeben, welche die Veränderung des Spektrums einer D_2O-gequollenen Probe mit zunehmender Trocknung (Spektrum 1 - 5) im Bereich 3800 - 3000 cm^{-1} zeigen. Wir sehen deutlich, wie die aromatische $\geqslant$CH-Valenzschwingung bei 3050 cm^{-1} mit zunehmender Trocknung (Spektrum 1 - 5), d.h. abnehmender Hydratisierung in ihrer Intensität wächst.

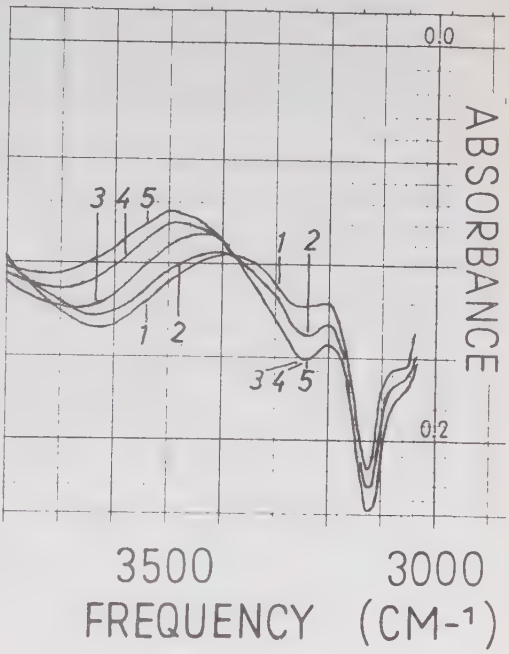


Abb. 4
Veränderung der $\geqslant$CH-Valenzschwingung beim Trocknen der Probe (D-Form)

Deutung

Aus diesen Beobachtungen sehen wir, daß die Hydratisierung der Probe auch das Harzskelett beeinflußt.

Welcher Art dieser Einfluß ist, kann ich bisher, insbesondere, da die Trocknungsmeßreihen nur mit der geringen Auflösung des NaCl-Prismas durchgeführt wurden, nicht sagen. Dennoch ist allein schon der Nachweis eines solchen Einflusses nicht uninteressant und wurde deshalb erwähnt.

Angemerkt sei noch, daß vermutlich (die Differenzen sind zu klein, um bei unserer Meßgenauigkeit eine eindeutige Entscheidung zuzulassen) auch einige Banden des Harzskeletts

bei der Säureform gegenüber den Salzformen etwas verschiedene Lagen zeigen, z.B. die "Aromatenschwingungen":

H-Form	Na-Form
1124 cm^{-1}	1126 cm^{-1}
1003 cm^{-1}	1008 cm^{-1}

(entnommen Tab. 6, Seite 187 - 189).

XI. Vergleich der vorhandenen Vorstellung mit dem von uns entworfenen Bild der Hydratation der Salzformen und der Säureform

1) Die in der Literatur vorhandene Vorstellung

Um das von uns gewonnene Bild mit den vorhandenen Vorstellungen vergleichen zu können, seien diese Vorstellungen kurz dargelegt.

Hören wir, was GRIESSBACH (1) Seite 375 über die vorhandenen Vorstellungen berichtet:

"Schon von zahlreichen Studien an Naturzeoliten (63) ist bekannt, daß die Bindung der einzelnen Wassermoleküle mit verschiedener Intensität erfolgt. Bezüglich der Kunstharzaustauscher sind Unterschiede ähnlicher Art beobachtet, doch sind hier hinsichtlich einer Zuordnung der Quellungswasseranteile nach Funktion und Disponibilität die Meinungen noch geteilt. Nach Meinung von PEPPER und REICHENBERG (64) sind auf Grund von Löslichkeitsversuchen mit niederen Fettsäuren etwa 4 Mol Hydratwasser je Sulfonsäuregruppe indisponibel festgelegt, so daß von dem insgesamt vorhandenen Quellungswasser nur ein Teil als Lösungsmittel zur Verfügung steht x). GLUECKAUF und KITT (5) billigen der Sulfonsäuregruppe nur eine Wassermolekel zu; der übrige Quellungswasserinhalt wird dem Kation zugewiesen. Dem ersten Wassermolekül kommt eine Sonderstellung zu; es wird mit besonderer Intensität

x) Zu diesem Ergebnis sind die genannten Autoren (64) neben den hier erwähnten Löslichkeitsuntersuchungen insbesondere auch durch Messungen der Diffusionskonstanten in den Austauschern gelangt.
Sie mußten, um mit den üblichen Werten der Diffusionskonstanten in Übereinstimmung zu kommen, die Annahme machen, daß nur ein Teil des im Austauscher vorhandenen Wassers für den Diffusionsvorgang zur Verfügung steht. Damit zeigt auch dieser Versuch, daß ein Teil des Wassers indisponibel festgelegt ist.

Anmerkend erwähnt sei hier noch eine schöne Arbeit von WDOWENKO und SUGLOBOW (41). Diese Autoren fanden bei ihrer IR-Untersuchung von Uranylsalzen in Lösungen, daß diese ebenfalls zwei Sorten Hydratwasser (3440, 3170 cm^{-1}) anlagern.

ebunden (sprunghafte Änderung der Entropie); weitere Wasser-
oleküle werden mit allmählich abfallender Bindungsenergie an-
elagert."

ie Zuordnung von GLUECKAUF und KITT (5) ist auch von DICKEL
nd anderen ((48) Seite 139) berichtend zusammengefaßt:

Ganz ähnliche Beobachtungen stufenartiger Entropieänderung ha-
en GLUECKAUF und KITT (5) bei Polystyrolaustauschern geringerer
ernetzung (0,5% DVB) gemacht. Aus dem charakteristischen, stu-
enartigen Verlauf der differentiellen Enthalpie und der diffe-
entiellen Entropie, aus der Gestalt der Adsorptionsisothermen
owie aus den Enthalpiewerten, besonders des NH_4-beladenen Harzes,
olgerten sie einen speziellen Wasseranlagerungsmechanismus.
emzufolge geht das erste Wassermolekül zum Anion, das zweite
um Kation und alle weiteren auch zum Kation."

rgänzen wir diese Vorstellungen durch Ergebnisse von Unter-
nchungen an starken Elektrolyten. Hierüber berichtet uns eben-
alls GRIESSBACH ((1) Seite 254):

Diese Auffassung wird durch neue und neueste Forschungsergebnis-
e von EUCKEN (49) und seiner Schule durchaus bestätigt. Auch
IGEN und WICKE (50) unter scheiden unter Weiterführung der
rundvorstellung der EUCKEN'schen Theorie der Ionenhydratation
nd auf Grund eingehender mit großer Präzision durchgeführter
tudien an wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte zwei Bereiche
on Hydrathüllen verschiedener Bindungsfestigkeit (1. und 2.
chicht). Die äußere Schicht dissoziiert in dem Temperaturbe-
eich von 0 - 150° im wesentlichen ab. Die Bindungsfestigkeit
er inneren Wasserhülle nimmt umgekehrt zu der Größe der Ionen
n der Reihenfolge Br^-, Cl^-, Na^+, Li^+, Mg^{2+} zu. Die äußere
chicht kann leicht abgestreift werden. Die inneren Wassermo-
ekeln dagegen dissoziieren im Temperaturgebiet bis 120°C
aum ab. Die Gesamthydratationszahl eines Ions wird auf Werte
wischen 10 - 15 geschätzt."

Fassen wir das durch die vorliegenden Zitate von den bis-
erigen Vorstellungen gegebene Bild kurz zusammen:

- PEPPER und REICHENBERG folgern aufgrund von Löslichkeits- und Diffusionsuntersuchungen in Austauschern, daß im Austausch ungefähr 4 Mol Wasser je Sulfonsäuregruppe (d.h. nicht, an dieser!) indisponibel festgelegt ist.
- Diese Folgerung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von EUCKEN wie auch von EIGEN und WICKE, daß die Ionen eine innere kräftig gebundene und eine äußere locker gebundene Hydrathülle besitzen.
- Die Bindungsfestigkeit der inneren Wasserhülle am Ion nimmt umgekehrt zur Ionengröße, d.h. vom Na^+, Li^+ zum Mg^{++} zu.

Befunde und Deutung bei der Säureform s. Fußnote xx)
Seite 85.

4. GLUECKAUF und KITT folgern aufgrund thermodynamischer Untersuchungen, daß bei den Salzformen x) das erste Wassermolekül an die Sulfongruppe, die weiteren jedoch alle an das Kation angelagert werden.

2) Stimmt das aus der Literatur vorliegende Bild mit unseren Ergebnissen überein?

Der Vergleich mit unseren Ergebnissen zeigt:

Zu 1. und zu 2. Die Feststellung, daß einige Mol Wasser je Sulfonsäuregruppe (nicht an dieser!) indisponibel festgelegt sind, ist in bester Übereinstimmung mit dem von uns gefundenen Bild.

Zu 3. Die Zunahme der Bindungsfestigkeit des Hydratwassers in Abhängigkeit von der Ionengröße steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit unseren Befunden (s. Seite 57 ff).

Zu 4. In Übereinstimmung mit unseren Befunden ist der Sachverhalt, daß die Hauptmenge des Wassers an das Kation angelagert ist.

Nicht in Übereinstimmung mit unseren Befunden ist jedoch die Folgerung von GLUECKAUF und KITT, daß das erste pro Ankergruppe angelagerte Wassermolekül bei den Salzformen x) - und gerade für die Salzform wurde das von GLUECKAUF und KITT gefolgert - an die $-SO_3^-$-Gruppe geht (s. Seite 47 ff).

Damit weichen unsere Ergebnisse wesentlich nur bezüglich der Tatsache ab, daß das erste pro Ankergruppe angelagerte Wassermolekül zufolge unserer Untersuchungen bei den Salzformen x) nicht an die $-SO_3^-$-Gruppe geht.

Wenden wir uns deshalb im folgendem diesem Problem zu.

3) Diskussion der Abweichung unseres Bilds von der bisherigen Vorstellung

Wir haben nun folgende Aufgabe:

a) Wir müssen prüfen, wie zwingend der Schluß ist, der GLUECKAUF und KITT zu der Aussage geführt hat, daß sich das erste pro Ankergruppe angelagerte Wassermolekül bei den Salzformen x) an die Sulfongruppe anlagert.

---

x) Befunde und Deutung bei der Säureform s. Fußnote xx) Seite 85.

b) Wir müssen prüfen, ob unser Befund im Rahmen bekannter Ergebnisse über Hydratation und Sulfongruppen möglich erscheint.

c) Wir müssen prüfen, ob die thermodynamischen experimentellen Ergebnisse von GLUECKAUF und KITT (5) und die sehr schönen thermodynamischen Messungen von DICKEL und Mitarbeitern (47) (48) mit der Tatsache, daß bei den Salzformen x) das erste Wassermolekül nicht an die Sulfongruppe, sondern an das Kation geht, verträglich sind.

a) Ist die von GLUECKAUF und KITT gezogene Folgerung zwingend?

Hören wir die von GLUECKAUF und KITT für ihren Schluß gegebene Begründung (5) Seite 330:

"The fact that NH_4R, NMe_4R and NEt_4R bind the first water molecule quite strongly (for NH_4, $-\Delta F_{25^oC} = 1 \cdot 6$ kcal/mole and $-\Delta H_1 \simeq 5$ kcal/mole) and that we cannot conceive that Cs^+, NH_4^+, NMe_4^+ xx) or NEt_4^+ xx) have any very marked attraction for H_2O, makes ist necessary to assume that for NH_4^+ at least, the first H_2O is bound to the sulphonate anion."

Wie man schon der Formulierung entnehmen kann, finden auch die Autoren ihren Schluß nicht zwingend.

b) Ist unser Befund im Rahmen bekannter Ergebnisse denkbar?

Über die Hydratationswärmen der Ionen berichtet KORTÜM ((66) Seite 106). Die Hydratationswärmen der negativen Ionen sind wesentlich größer als die der positiven Ionen gleicher Größe. Die Hydratationswärmen sind jedoch beträchtlich von der Ionengröße abhängig. Sie nehmen mit zunehmender Ionengröße stark ab. Demnach wäre es zunächst denkbar, daß unser negatives Ion, die $-SO_3^-$-Gruppe, leichter hydratisiert wird als die Kationen. Nun sind aber unsere $-SO_3^-$-Gruppen ohnehin schon recht groß, größer als die meisten (alle außer $(CH_3)_4N^+$ und $(C_2H_5)_4N^+$) der hier verwendeten Kationen. Überdies aber sind die $-SO_3^-$-Gruppen mit dem polymeren Gerippe verknüpft, das wohl, zumindesten teilweise, zum Anion gerechnet werden muß.

---

x) Befunde und Deutung bei der Säureform s. Fußnote xx) Seite 85.

xx) $(CH_3)_4N^+$ bzw. $(C_2H_5)_4N^+$.

Hiernach scheint es keinesfalls zwingend, daß die $-SO_3^-$-Gruppen vor den Kationen hydratisiert werden.

GLEMSER und HARTERT schreiben im Rahmen einer Untersuchung über die Bindung des Wassers in kristallisierten Salzhydraten (67):

"...., so fällt auf, daß das Wasser in Salzen stark dissoziierter Säuren (Perchlorate, Permanganate) nur sehr schwach verschobene OH-Absorptionen und somit nur schwache Wasserstoffbrücken zeigt. Die stärksten Wasserstoffbrücken sind bei den Hydraten von Salzen schwacher Säuren zu finden (Silikate, Carbonate u.a.). Deshalb kann die Ansicht von BERNAL (68) nicht stimmen, wonach die Fähigkeit des Anions, Wasserstoffbrücken zu bilden, für das Auftreten von Hydraten verantwortlich sei, denn auch Perchlorate bilden Hydrate."

Es ist bekannt, daß Carbonsäuren leicht dimerisieren und daß ihre Ionen relativ stark hydratisiert werden.

Gibt es Befunde, die zeigen, daß sich Sulfonsäuren wesentlich von den Carbonsäuren unterscheiden?

Erstens: KLAGES berichtet ((69) Seite 429):

"Auffallenderweise ist dieser Dimerisierungsprozeß im wesentlichen auf Carbonsäuren beschränkt. Insbesondere die ihnen (in mancher Beziehung) sehr ähnlichen Sulfonsäuren vermögen trotz der ohne Zweifel nachgewiesenen Befähigung zur Ausbildung von H-Brücken nicht zu dimerisieren und sind daher nur in Wasser und Alkoholen, nicht aber in Kohlenwasserstoff löslich."

Zweitens: BERGMANN (70) bzw. ROBINSON und STOKES (71) haben die Aktivitätskoeffizienten von Alkalisalzen der Essigsäure und der Toluolsulfonsäure untersucht. Über diese Untersuchungen schreibt GRIESSBACH ((1) Seite 134). Sie zeigen:

".... als Prototyp der Ankergruppen von Carbonsäure- bzw. Sulfonsäureharzen für Salze der Essigsäure bzw. Toluolsulfonsäure den unterschiedlichen Einfluß eines guten und eines schlechten Wasserstoffakzeptors auf die Aktivitätskoeffizienten einiger Ionen der Alkalireihe."

Wir sehen, wir können in der Literatur zahlreiches Material finden, das unser Ergebnis, daß bei den Salzformen das erste pro Ankergruppe angelagerte Wassermolekül nicht an die Sulfongruppe geht, vernünftig erscheinen läßt.

c) Sind die experimentellen Befunde von GLUECKAUF und KITT mit unserem Bild verträglich?

Zusammenstellung der experimentellen Befunde

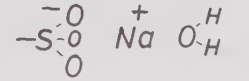
Die experimentellen Befunde der thermodynamischen Untersuchungen von GLUECKAUF und KITT und insbesondere von DICKEL und Mitarbeitern (47) (48), deren Verträglichkeit mit unserem Bild

u prüfen ist, sind folgende:

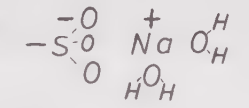
- Die Wasseraufnahme ist bei geringen Feuchtigkeiten proportional $\sqrt{a_w}$ x).
- Der Stufencharakter der differentiellen Enthalpie und differentiellen Entropie in Abhängigkeit von der angelagerten Wassermenge bei allen Salzformen xx).
- $\triangle S$ (S=Entropie) ist für den ersten Anlagerungsschritt weit größer als für den zweiten.
- $\triangle H$ (H=Enthalpie) ist für den ersten Anlagerungsschritt ebenfalls weit größer als für den zweiten.

erträglichkeit dieser thermodynamischen Befunde mit unserem ild:

- Die Tatsache, daß die Wasseranlagerung bei geringen Feuchtigkeiten proportional $\sqrt{a_w}$ ist, wurde von GLUECKAUF und KITT ((5) Seite 330) mit einer mehr oder weniger starken Loslösung des Kations von der Ankergruppe begründet. Denkt man sich nun das erste Wassermolekül wie nebenstehend an das Kation angelagert, so wird in der Tat das Kation etwas von der Sulfongruppe gelockert, d.h. mehr oder weniger stark losgelöst. Die Proportionalität zu $\sqrt{a_w}$ ist damit nicht im Widerspruch zu unserem Bild.



- Der Stufencharakter von Entropie und Enthalpie könnte im Rahmen unseres Bildes durch folgende Annahme verständlich werden: Nehmen wir an, daß sich das erste pro Ankergruppe angelagerte Wassermolekül genau vis-à-vis der Sulfongruppe an das Kation anlagert, während sich das zweite wie nebenstehend anlagert, so besteht bereits ein beträchtlicher Unterschied zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt.



x) a_w ist die Wasseraktivität.

xx) Im Falle der Säureform konnten GLUECKAUF und KITT (5) keine entsprechenden Stufen finden. Sie schlossen daraus: "This may be taken as an indication that there are many ways of adsorbing the second H_2O molecule, which have comparable free energies, but differing enthalpy levels."

In der Tat folgt ja nun aus unserem Ergebnis, daß bei der H-Form bei geringen Feuchtigkeiten die H_3O^+-Ionenbildung und die Anlagerung des ersten Wassermoleküls an das H_3O^+-Ion parallel geht. Dies macht das Nichtauftreten der Stufen im Falle der H-Form unmittelbar verständlich.

Er wird noch größer wenn man annimmt, daß durch die Anlagerung des zweiten Wassermoleküls das erste Wassermolekül mehr oder weniger aus seiner bevorzugten Lage verdrängt wird.

Wie wir in folgendem sehen werden, vermögen diese Unterschiede zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt die Verschiedenheit der differentiellen Entropie und differentiellen Enthalpie dieser beiden Schritte und damit den Stufencharakter der Kurven zu erklären.

3. Der große Unterschied der differentiellen Entropie zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt wird nach den in 2. gemachten Angaben unmittelbar verständlich. Beim ersten handelt es sich danach um einen definierten Sitzplatz, während beim zweiten der Anlagerungsort weit undefinierter ist x).

4. Ebenso zwanglos erklärt sich der große Unterschied der differentiellen Enthalpie zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt. Erstens: Allein schon die Betrachtung der verschiedenen Bewegungsenergien x) der angelagerten Molekeln zeigt einen wesentlichen Unterschied. Zweitens: Nimmt man an xx), daß hierzu noch ein gewisser Betrag Wechselwirkungsenergie kommt, so wird der große Unterschied der differentiellen Enthalpie zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt unmittelbar verständlich.

Wir sehen, die experimentellen Ergebnisse der thermodynamischen Untersuchungen von GLUECKAUF und KITT und insbesondere von DICKEL und Mitarbeitern lassen sich sehr wohl auch in dem von uns gefundenen Bild verstehen.

---

x) Gegen die Brauchbarkeit dieser Erklärung besteht jedoch beim NH_4^+-Ion das Bedenken, daß das angelagerte Wasser, erstes wie zweites Wassermolekül, möglicherweise in der Koordinationssphäre des Ions durch W.Br.Bi. an einem definierten Platz festgenalten ist.
Dieses Bedenken wird jedoch weitgehend entkräftigt, wenn man erstens hierzu Seite 51 einsieht. Dort ist gezeigt, daß es fraglich ist, daß das Hydratwasser über W.Br.Bi. an das NH_4^+-Ion gebunden wird. Ferner zweitens, wenn man sich daran erinnert, daß das NH_4^+-Ion einfach als "kaliumähnlich" angesehen werden darf.

xx) S. Fußnote xx) Seite 51.

Die vorliegende Arbeit soll mit der Feststellung abgeschlossen sein, daß das von uns gefundene Bild damit nicht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden anderer Autoren steht, soweit mir diese bekannt sind.

Zusammenfassung

1. Nach Abschluß des experimentellen (2) Teils (Kapitel II) ordnete ich die IR-Banden (4000 - 650 cm^{-1}) des Austauschers zu (Kapitel III, Kapitel IV, 2)).

2. Hiernach folgt eine Diskussion der Herstellung (Sulfonierung, Hydrolyse, Quellung) nach den spektroskopischen Befunden (Kapitel IV, 1)), ferner die Aufklärung der Orientierung der Substituenten (Kapitel IV, 2)).

3. Soweit dies nach unseren Befunden möglich war, wurden die Banden des NH_4^+-, $(CH_3)_4N^+$- und $(C_2H_5)_4N^+$-Ions zugeordnet. Hierbei achtete ich besonders auf die Frage: Gibt es im Spektrum dieser Ionen Hinweise auf eine Wechselwirkung mit dem Harzskelett bzw. den Sulfongruppen (Kapitel V)?

4. Es wurden die Banden des Wassers im Austauscher diskutiert (Kapitel VI).

5. Das von der Hydratation der Salzformen entworfene Bild zeigt: Nahezu alles Wasser, insbesondere das erste pro Ankergruppe angelagerte Wasser, geht an das Kation. Es gibt aber mit zunehmender Feuchtigkeit zunehmend noch eine kleine Menge andersartig angelagertes Wasser (Kapitel VII, 1)).

6. Die OH- und OD- wie auch die Bande der Scherenschwingung des Hydratwassers (Intensität, Lage, und bei OD-Bande Aufspaltung in symmetrische und asymmetrische) sind von spezifischen Ioneneigenschaften, z.B. dem Ionenradius, abhängig. Es war möglich, eine Gesetzmäßigkeit zwischen Bandenlagen und Ionenradius anzudeuten (Kapitel VII, 2)).

7. Es wurden zahlreiche Unterschiede zwischen OH- und OD-Banden gefunden (Seite 32 - 36; 42, 43; 57 - 61; 61, 62), welche im wesentlichen alle durch dieselbe Ursache erklärt werden konnten, nämlich durch die verschieden weite Auslenkung des H und des D bei der Schwingung und einem dadurch bedingten unterschiedlich starken Einfluß der Anharmonizität des Potentials (Kapitel VII, 2)).

B. Das von der Hydratation der Säureform entworfene Bild zeigt: Bei großen Feuchtigkeiten liegen $—SO_3^-H_9O_4^+$-Komplexe vor. Diese werden mit zunehmender Trocknung abgebaut. Schließlich erhält man $—SO_3^-H_3O^+$-Komplexe. Während das letzte H_2O am H_3O^+ dieses Komplexes verschwindet, verschwinden bereits auch schon die H_3O^+-Ionen. Der Abbau der $—SO_3^-H_3O^+$-Komplexes, d.h. des H_3O^+, ist mit einer wesentlichen Veränderung der Verhältnisse an den $—SO_3^-$-Gruppen verbunden. Es ist denkbar, daß es sich um eine Sulfonbildung, wahrscheinlicher um eine Anhydridbildung handelt(Kapitel IX).

B. Innerhalb den $—SO_3^-H_3O^+$-bzw. den $—SO_3^-H_9O_4^+$-Komplexen fluktuieren die Protonen stark, wie wir aus der Kontinuumsabsorption bei der H-Form schließen können (Kapitel IX, 3)).

. Die Intensität der Bande der $\geqslant$CH-Gruppe um 3050 cm^{-1} zeigt mit Veränderung der Feuchtigkeit der Proben eine Intensitätsänderung. Diese Intensitätsänderung zeigt, daß das Hydratwasser einen Einfluß auf das Harzskelett nimmt (Kapitel X).

. Schließlich zeigt der Vergleich unseres Bildes der Hydratation mit den Befunden aus der Literatur: Das von uns gefundene Bild ist zwar nicht in jeder Beziehung mit der Deutung anderer Autoren im Einklang, welche thermodynamische Untersuchungen anstellten. Es können aber die experimentellen Befunde dieser thermodynamischen Untersuchungen auch im Rahmen unseres Bildes erklärt werden (Kapitel XI).

Literatur

1 GRIESSBACH, R.: "Austauschadsorption in Theorie und Praxis" Akademieverlag Berlin (1957)

2 ZUNDEL, G.: Diplomarbeit, München (1960)

3 HALE, D.K., PACKHAM, D.I. und PEPPER, K.W.: J. chem. Soc. London, 844-851 (1953)

4 SUNDHEIM, B.R., WAXMANN, M.H. und GREGOR, H.P.: J. physic. Chem. 57, 974 (1953)

5 GLUECKAUF, E. und KITT, G.P.: Proc. Roy. Soc. a 228, 322-341 (1956)

6 STOKES, R.H. und ROBINSON, R.A.: Ind. and Engng. Chem. 41, 2015 (1949)

7 ABEE, E.: J. physic. Chem.50, 260 (1946)

8 GLUECKAUF, E. und KITT, G.P.: Trans. Faraday Soc. 52, 1074 (1956)

9 BRÜGEL, W.: "Einführung in die Ultrarotspektroskopie" 2. Aufl., Dietrich Steinkopf Verlag Darmstadt (1957)

10 BELLAMY, L.J.: "The Infra-red Spectra of Complex-Molecules", London, Methuen & Co Ltd. (1958)

11 HERZBERG, G.: "Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Comp. Inc. New York (1945)

12 SCHREIBER, K.C.: Analyt. Chem. 21, 1168 (1949)

13 BARNARD, FABIANund KOCH: J. chem. Soc. London, 2442 (1949)

14 SIMON, KRIEGSMANN und DUTZ: Chem. Ber. 89, 1883 (1956)

15 HAM und HAMBLEY: Aust. J. chem. Soc. 6, 33 (1953)

16 TIPSON: J. Amer. chem. Soc. 74, 1354 (1952)

17 COLTHUP, N.B.: J. opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950)

18 HASZELDINE, R.N. und KIDD, J.M.: J. chem. Soc. London, 4228 (1954)

19 SIMON, A. und KRIEGSMANN, H.: Chem. Ber. 89, 1718 (1956)

20 SIMON, A. und SCHMIDT, W.: Z. Elektrochem. 64, 737 (1960)

21 WERTHEIM, E.: "Textbook of Organic Chemistry", 2.Aufl., 439 The Blakiston Comp. Philadelphia/Toronto

22 WACHSMANN, Erika: Persönliche Mitteilung (Arbeit noch nicht veröffentlicht)

23 BELLAMY, L.J. und WILLIAMS, R.L.: J. chem. Soc. London, 861 (1957)

24 MECKE, R. und ROSSMY, G.: Z. Elektrochem. 59, 9, 866 (1955)

25 HOUBEN WEYL: Bd. 9, Georg Thime Verlag Stuttgart (1955)

26 MEYER, V. und JACOBSON, P.: "Lehrbuch der organischen Chemie" Bd. 2, Teil I, 152 (1902) Verlag Veit & Co

27 International General Electric Co: D'Alelio AP 2 366 007 vom 11.8.1942

28 DOW CHEMICAL Co.: AP 2 500 149 vom 21. 2.1947

29 DOW CHEMICAL Co.: EP 670 145 vom 18.11.1949

30 WEST, W.: "Chemical applications of spectroscopie" Interscience Publishers Inc. New York (1958)

31 McMURRY, H.L. und THORNTON, V.: Anal. Chem. 24, 318 (1952) (s. auch (30) 391)

32 Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, 8/VI, Akademie Verlagsges. Leipzig (1943)

33 MILLER, F.A. und WILKINS, C.H.: Anal. Chem. 24, 1253 (1952)

34 VOLKRINGER, H.,FREYMANN, M. und FREYMANN, R.: C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 208, 1005 (1939)

35 WOODWARD, L.A. und ROBERTS, H.L.: J. chem. Soc. London, 1170 (1956)

36 WOODWARD, L.A. und ROBERTS, H.L.: Trans. Faraday Soc., 52, 1458 (1956)

37 GRAY, P. und WADDINGTON, T.C.: Trans. Faraday Soc. 53, 901 (1957)

38 EDSALL, J.T.: J. Chem. Physics 5, 225 (1937)

39 SYRKIN, J.K. und WOLKENSTEIN, M.W.: Acta physicochimica U.R.S.S. vol. II, 303 (1935)

40 GREINACHER, E., LÜTTKE, W. und MECKE, R.: Z. Elektrochem. 59, 23 (1955)

41 WDOWENKO, M.W. und SUGLOBOW, D.N.: Žurnal Fisičeskoj Chemii Bd. XXXIV, 51-56 (Januar 1960)

42 BULANIN, M.O.: Optika i spektroskopia 2, 557 (1957)

43 HARTERT, E. und GLEMSER, O.: Z. Elektrochem. 60, 746 (1956)

44 LECOMTE, J.: J. chim. Physique, Physico-chim. biol. 50 C 54 (1953)

45 BETHELL, D.E. und SHEPPARD, N.: J. chim. Physique, Physico-chim. biol. C 72 (1953)

46 BETHELL, D.E. und SHEPPARD, N.: J. Chem. Physics, 21, 1421 (1953)

47 DICKEL, G.: Chemische Technik, 10, 449 (1958)

48 DICKEL, G., DEGENHART, H., HAAS, K. und HARTMANN, J.W.: Z. physik. Chem. "Neue Folge" 20 3/4 (1959) 121

49 EUCKEN, A.: Z. Elektrochem. 51, 23 (1948)

50 EIGEN, M. und WICKE, E.: Z. Elektrochem., 55, 354-363 (1951)

51 D'ANS, J. und LAX, E.: "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", Springer, Berlin, 183 (1943)

52 SUHRMANN, R. und BREYER, F.: Z. physik. Chem. Abt. B 20, 17 (1933)

53 Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, Leipzig (1933)

54 LIPPINCOTT, E.R. und SCHROEDER, R.: J. Chem. Physics,,23, 1131 (1955)

55 WHALLEY, E.: Trans. Faraday Soc. 53, 1578 (1957)

56 BELL: a) Trans. Faraday Soc. 31, 1345 (1935) - BELL und COOP: b) Trans. Faraday Soc. 34, 1209 (1938)

57 BELL: Proc. Roy. Soc. A, 174, 504 (1940)

58 FALK, M. und GIGUÈRE, P.A.: Chem. and Engng. News, Heft 40, 59 (Oktober 1957)

59 SUHRMANN, R. und BREYER, F.: Z. physik. Chem. Abt. B 23, 193 (1933)

60 WICKE, E., EIGEN, M. und ACKERMANN, Th.: Z, physik. Chem. "Neue Folge" 1, 340-364 (1954)

61 ACKERMANN, Th.: Spektralanalyse-Tagung, Heidelberg (1960)

62 HEYMANN, E. und O'DONNELL, I.J.: J. Colloid. Sci. 4, 395-404 (1949); 4, 405-416 (1949)

63 SCHEUMANN, K.H.: Ber. K. Ges. Wiss. Math. Phys. Kl. 73, 3 - 113 (1919)

64 PEPPER, K.W. und REICHENBERG, D.: Z. Elektrochem. 57, 183 (1953)

65 BOYD, G.E. und SOLDANO, B.A.: Z. Elektrochem. 57, 162 ff (1953)

66 KORTÜM, G.: "Lehrbuch der Elektrochemie" 2. Aufl., Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim/Bergstraße (1957)

67 GLEMSER, O. und HARTERT, E.: Naturwissenschaften 42, 534 (1955)

68 BERNAL, J.D.: J. chim. Physique Physico-chim. biol. 50, C 2 (1953).

69 KLAGES, F.: "Lehrbuch der org. Chemie" Bd. II, 429 (1954) Verlag Walter de Gruyter & Co

70 BERGMANN: Annales of the New York Academy of Sciences, 57, 137 (1953)

71 ROBINSON, R.A. und STOKES, R.H.: Annales of the New York Academy of Sciences, 51, 593 (1949)

72 EIGEN, M. und DE MAEYER, L.: Proc. Roy. soc. A 247, 505 (1958)

73 EIGEN, M.: Z. Elektrochem. 64, 115 (1960)

A n h a n g

Abbildungen und Tabellen

zu der
Inaugural - Dissertation

IR-Untersuchungen von Ionenaustauschern

auf Polystyrolbasis

insbesondere im Hinblick auf

die Ionenhydratation und

die Protonenbeweglichkeit

von
Georg Zundel

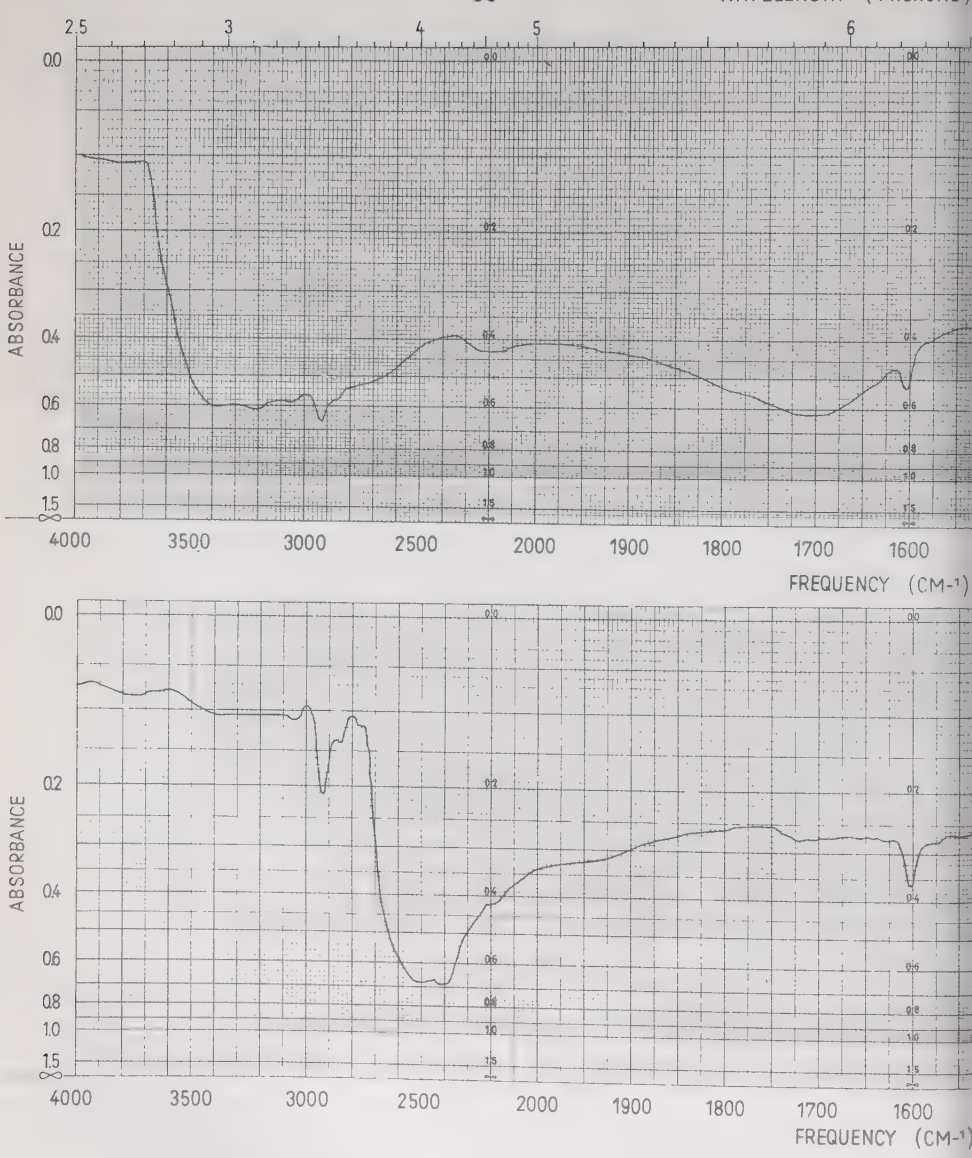
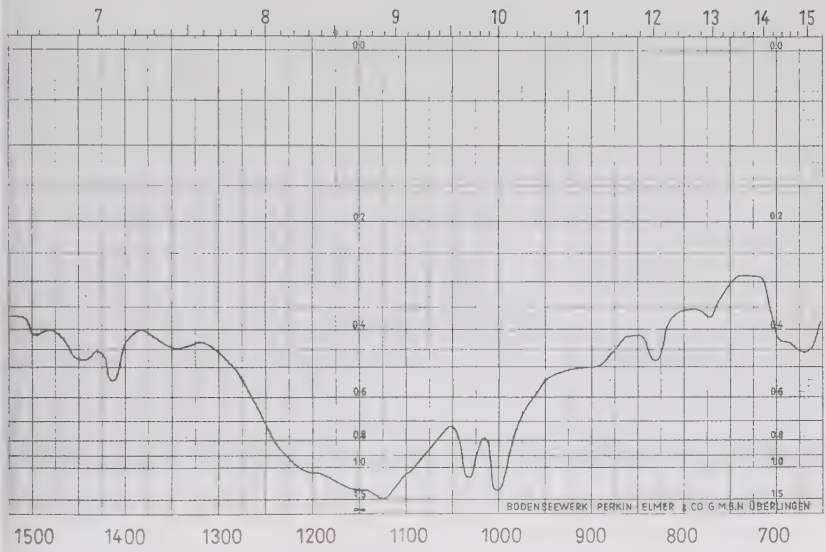

WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
ABSORBANCE
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
FREQUENCY (CM-1)

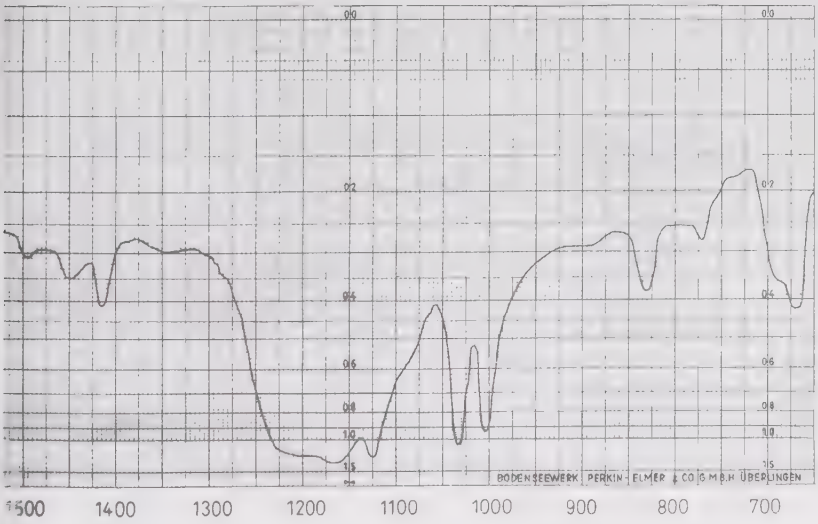
Abb. 5 H-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

D-Form

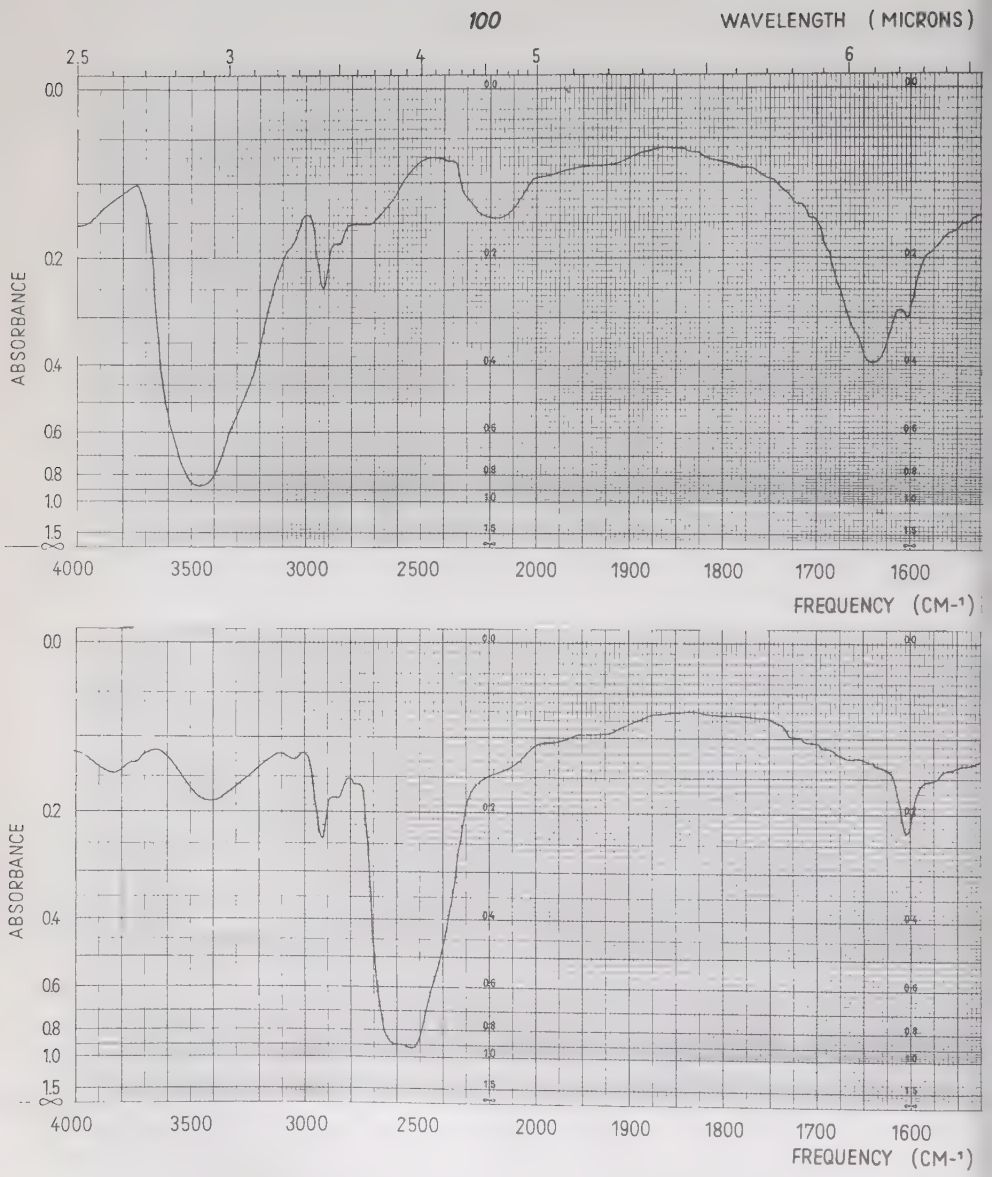
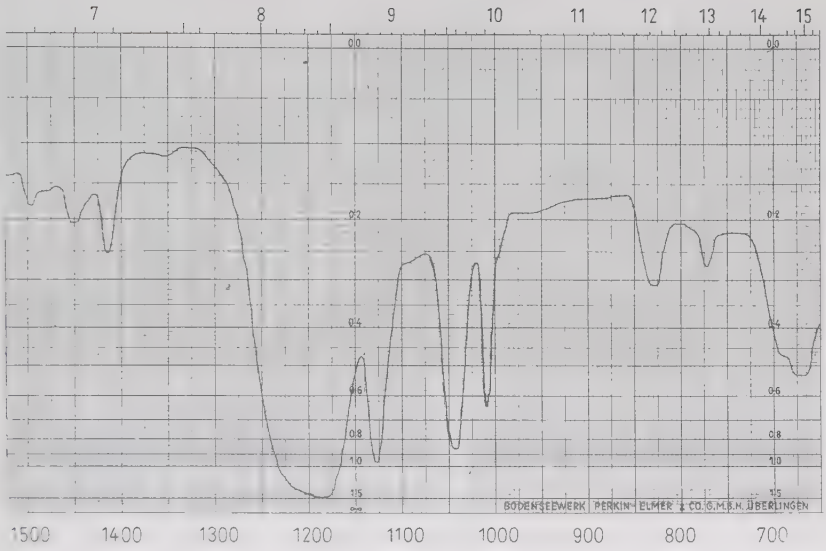

100
WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
ABSORBANCE
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
FREQUENCY (CM-1)

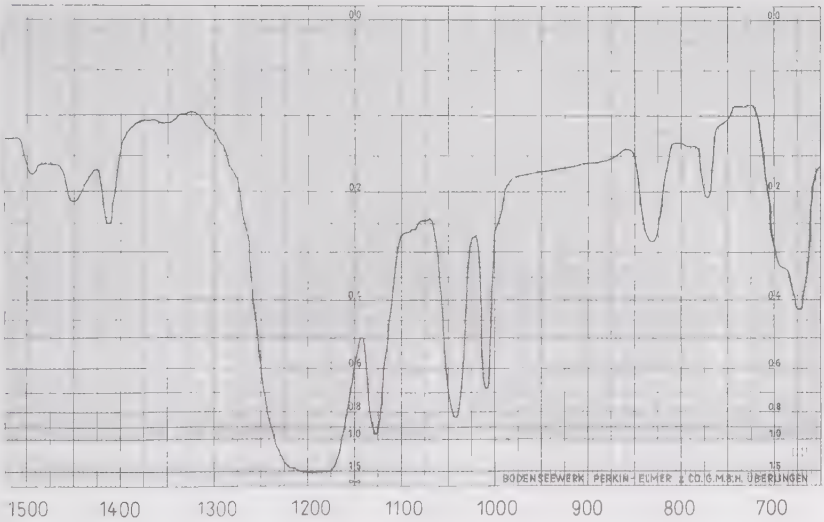
Abb. 6 Li-Form



a)

H_2O

gequolle



b)

D_2O

gequolle

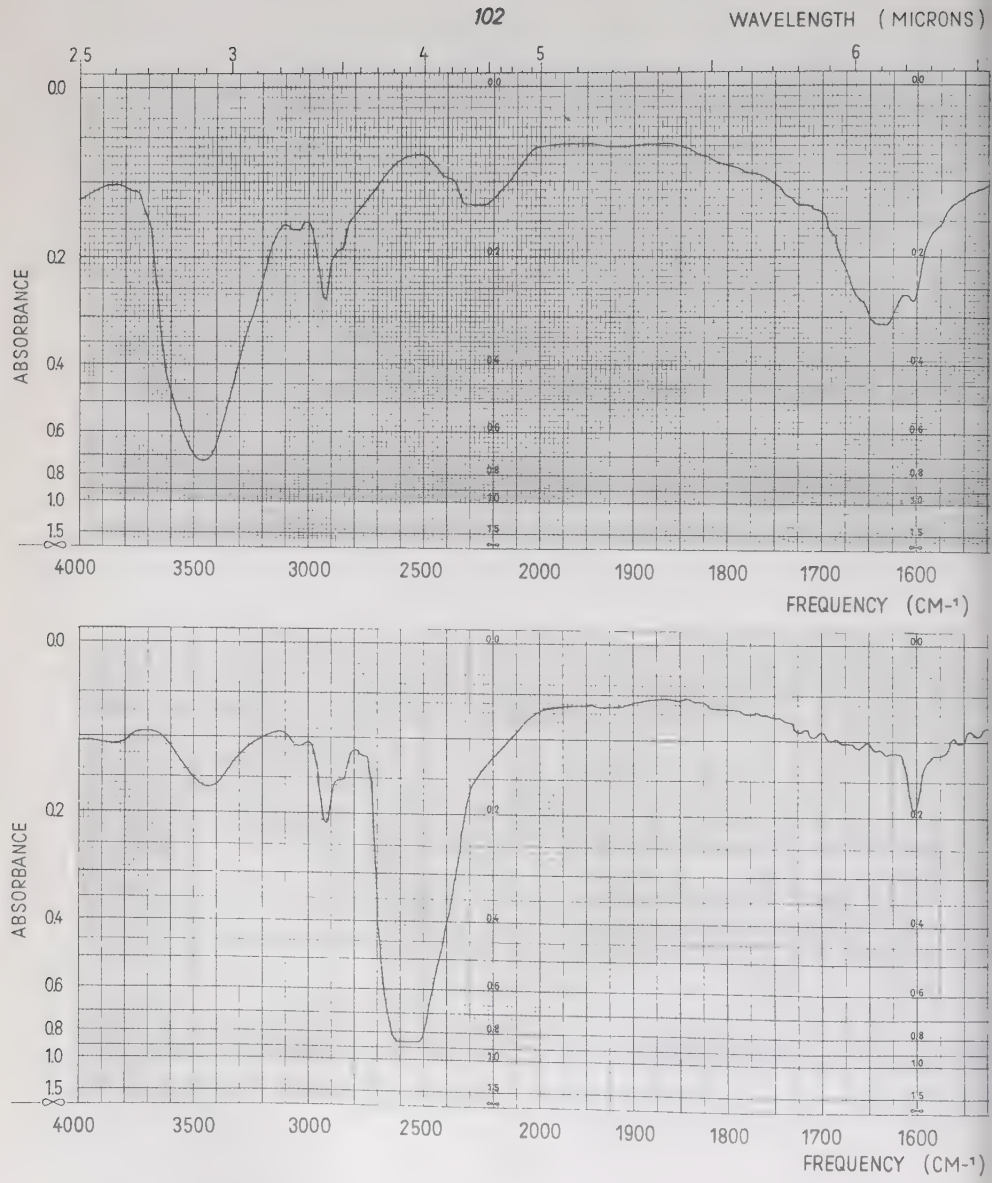
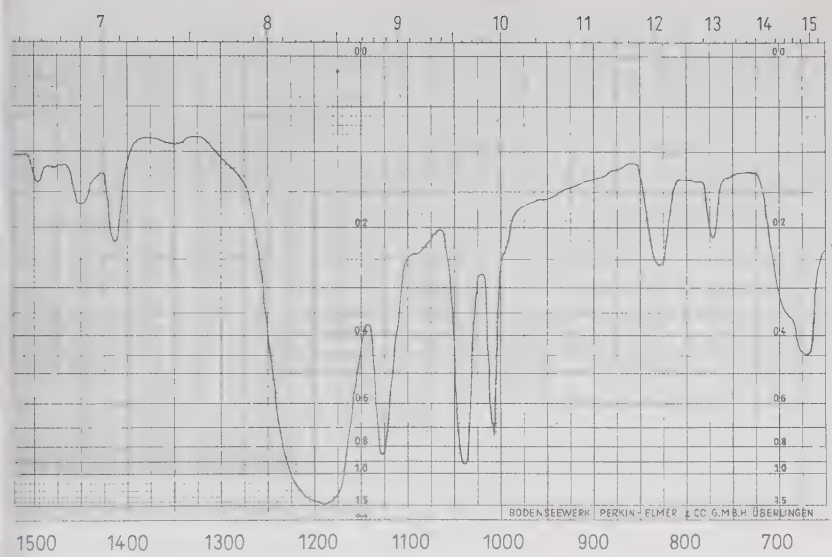

WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
ABSORBANCE
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
FREQUENCY (CM-1)

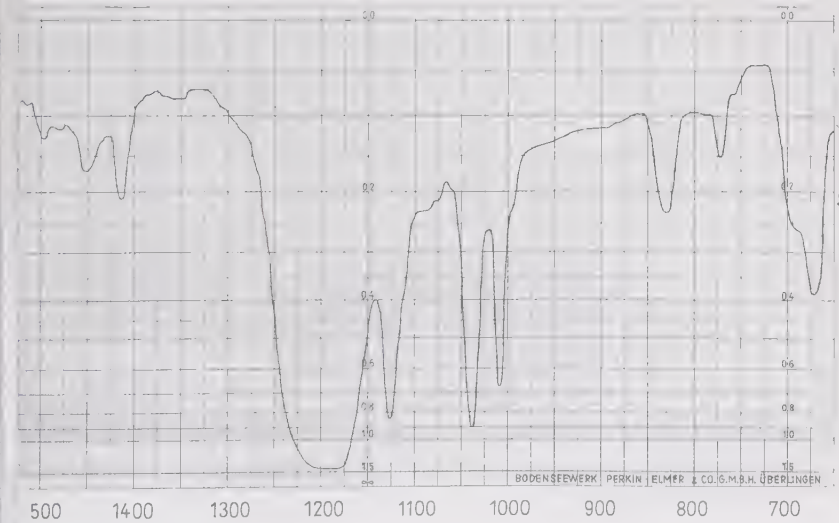
Abb. 7 Na-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

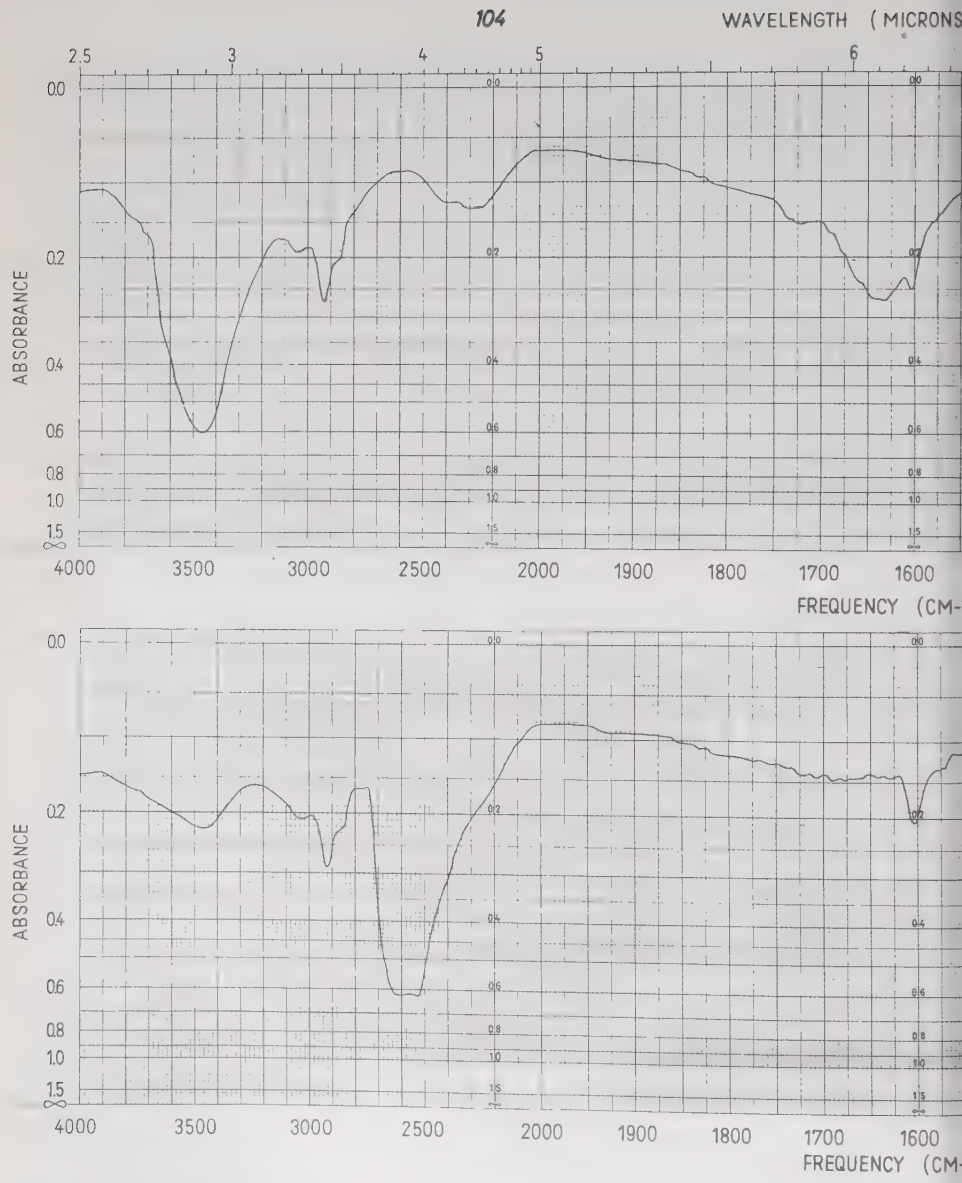
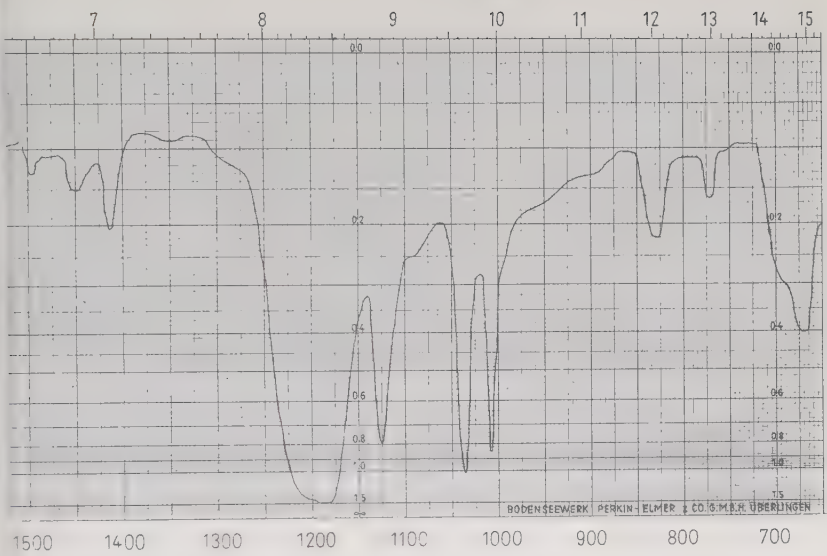

WAVELENGTH (MICRONS
2.5
3
4
5
6
ABSORBANCE
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
FREQUENCY (CM-
ABSORBANCE
FREQUENCY (CM-

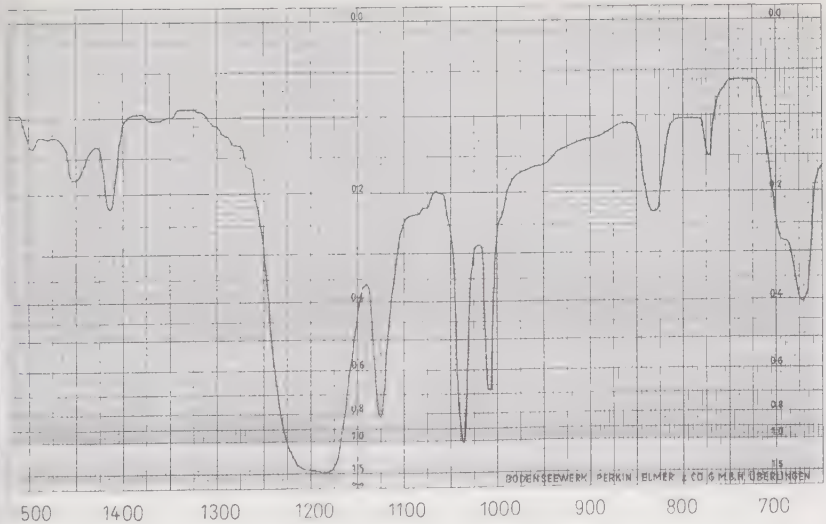
Abb. 8 K-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

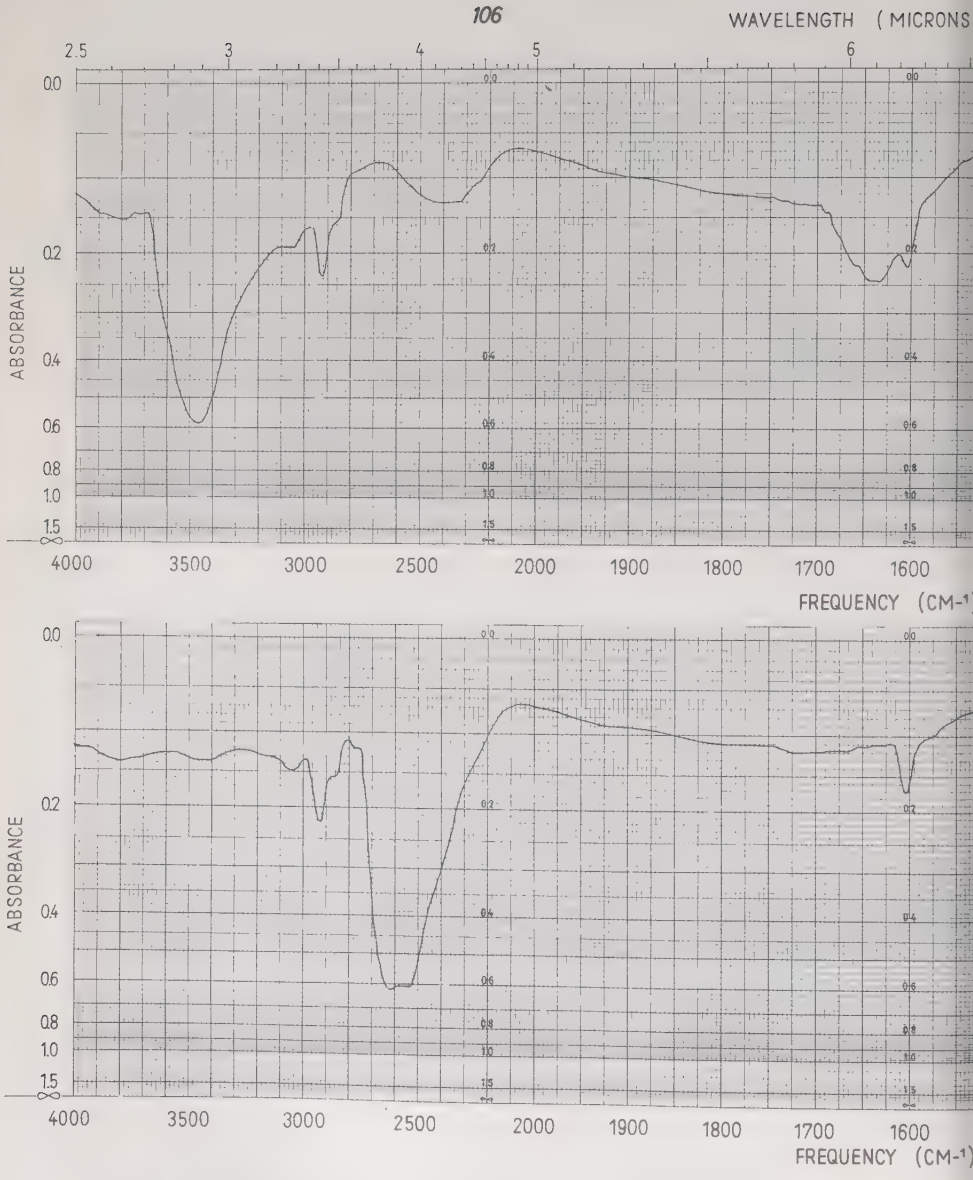
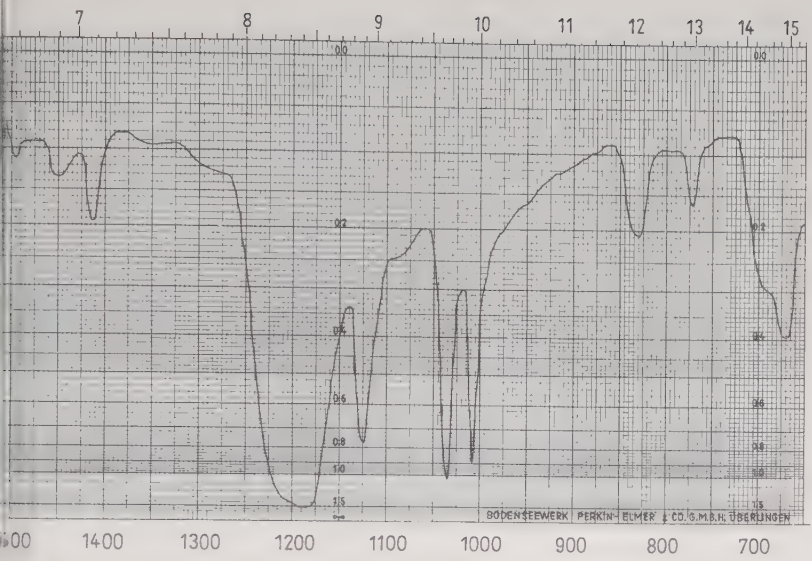
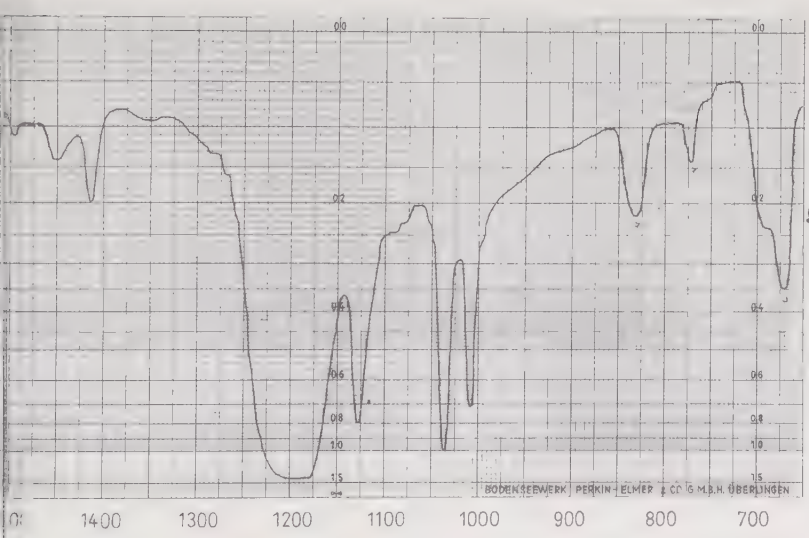

WAVELENGTH (MICRONS
2.5
3
4
5
6
ABSORBANCE
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
FREQUENCY (CM-1)

Abb. 9 Rb-Form



a) H_2O gequollen



b) D_2O gequollen

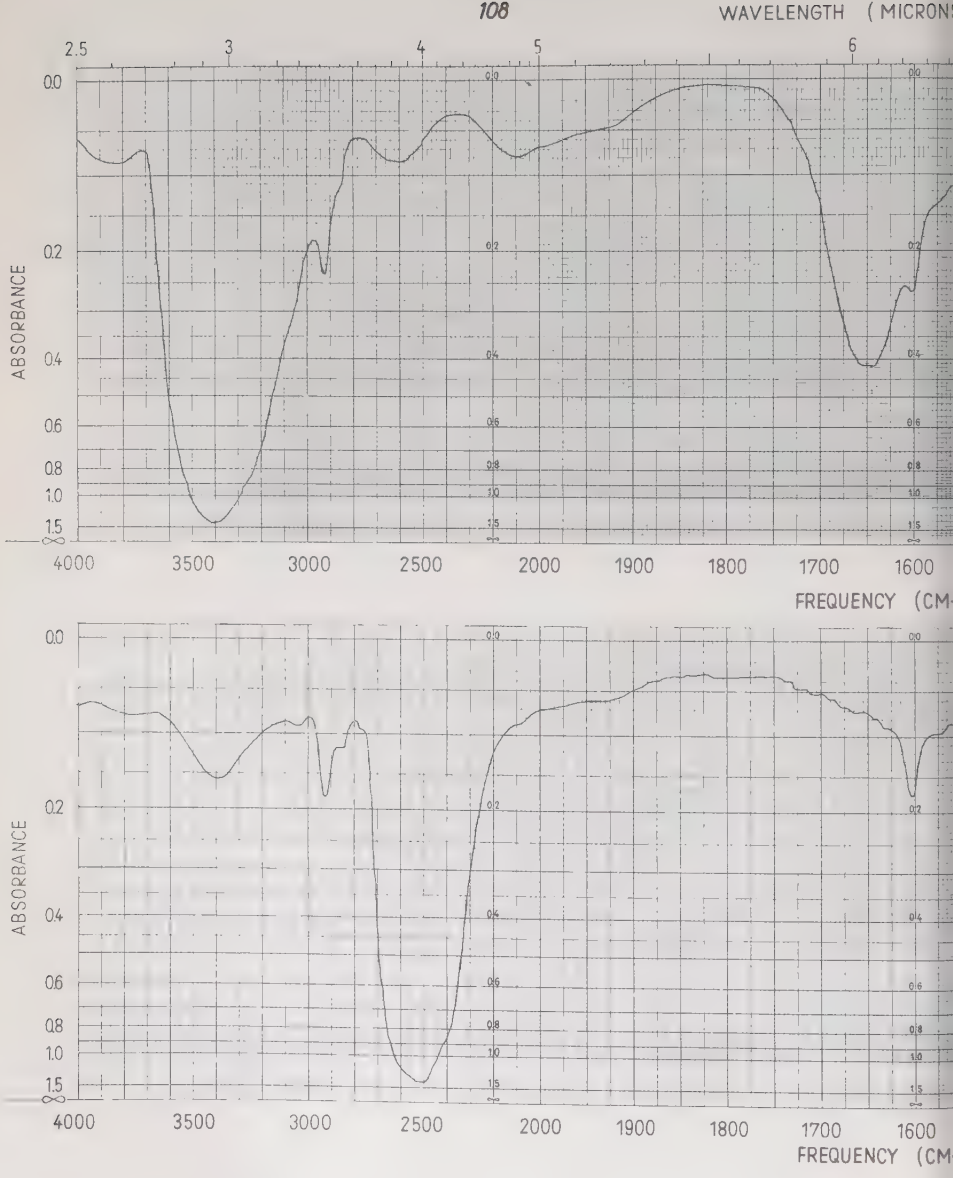
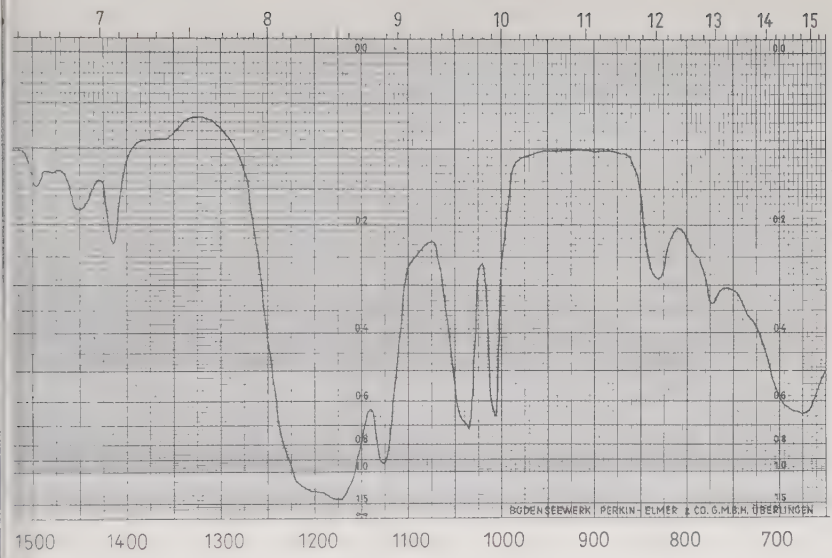
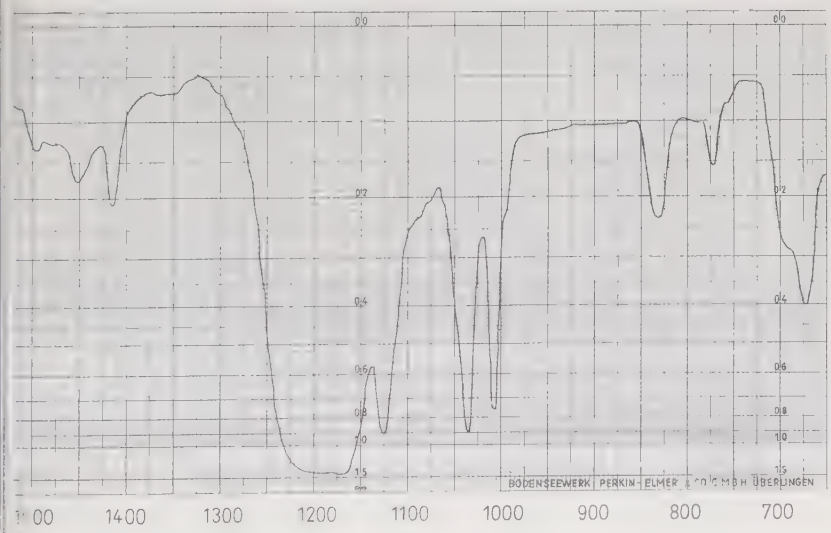


Abb.10 Mg-Form



a)
H_2O
gequollen



b)
D_2O
gequollen

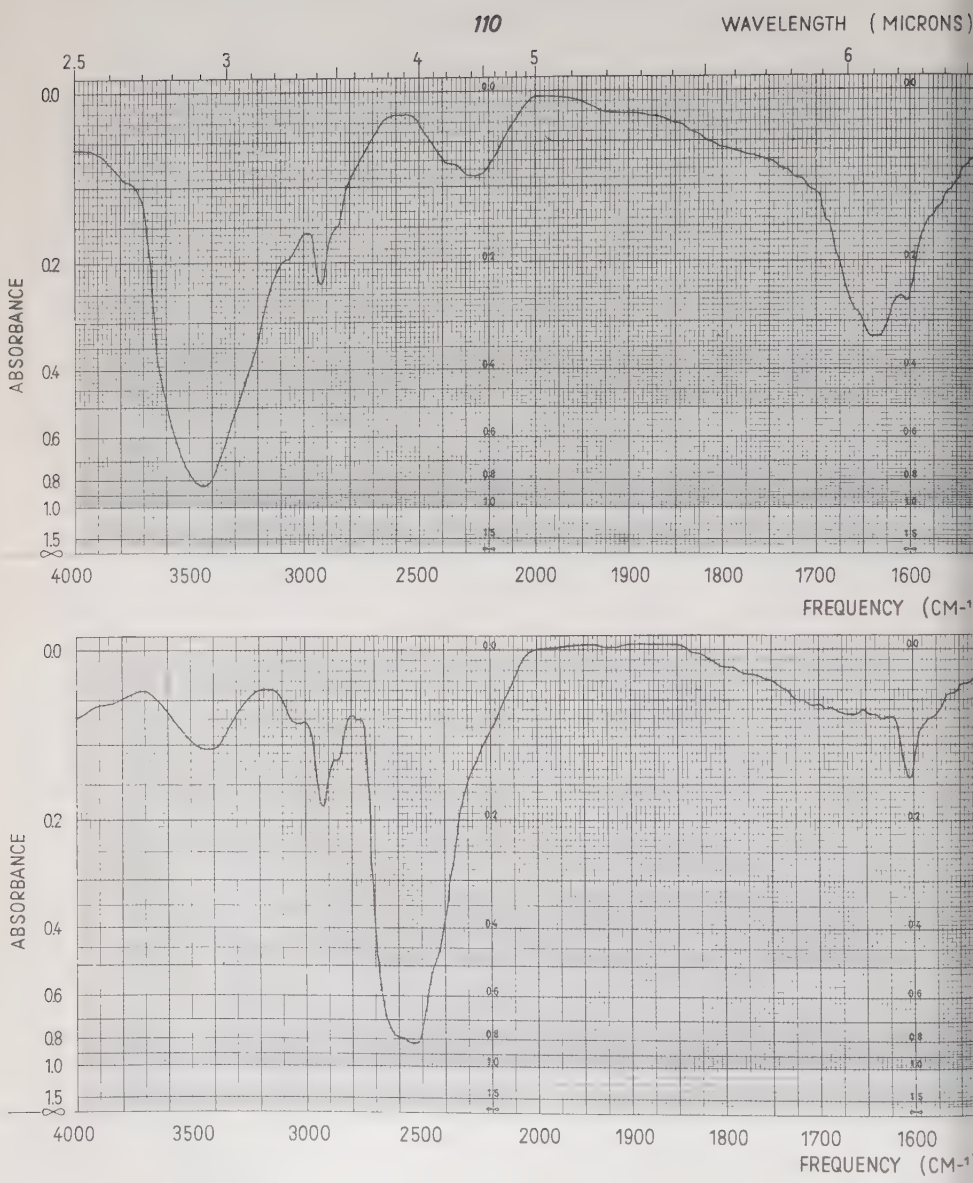
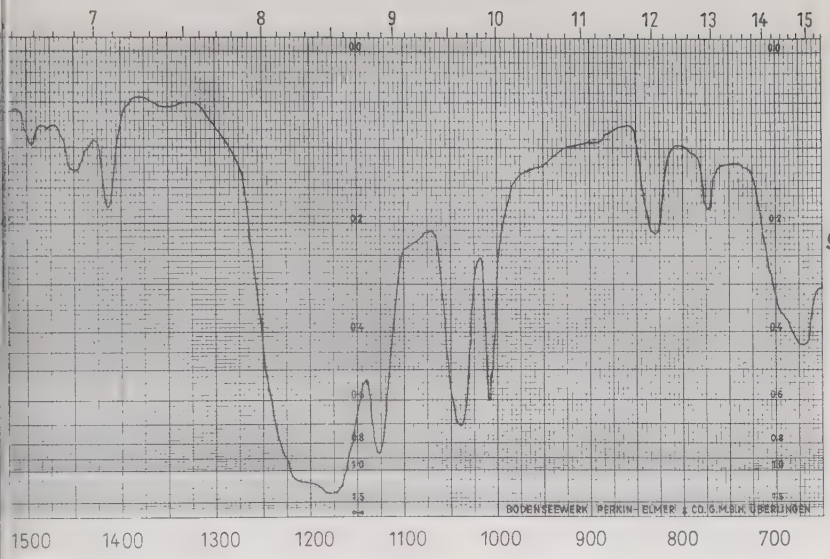


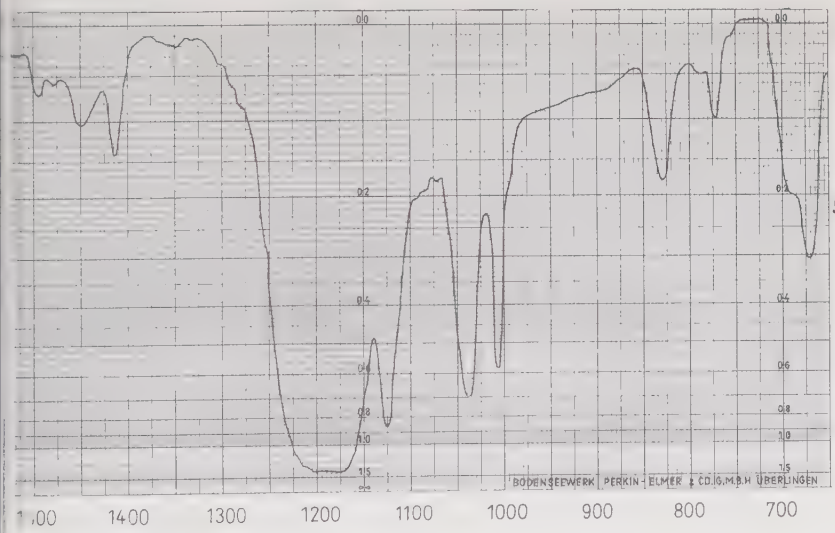
Abb.11 Ca-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

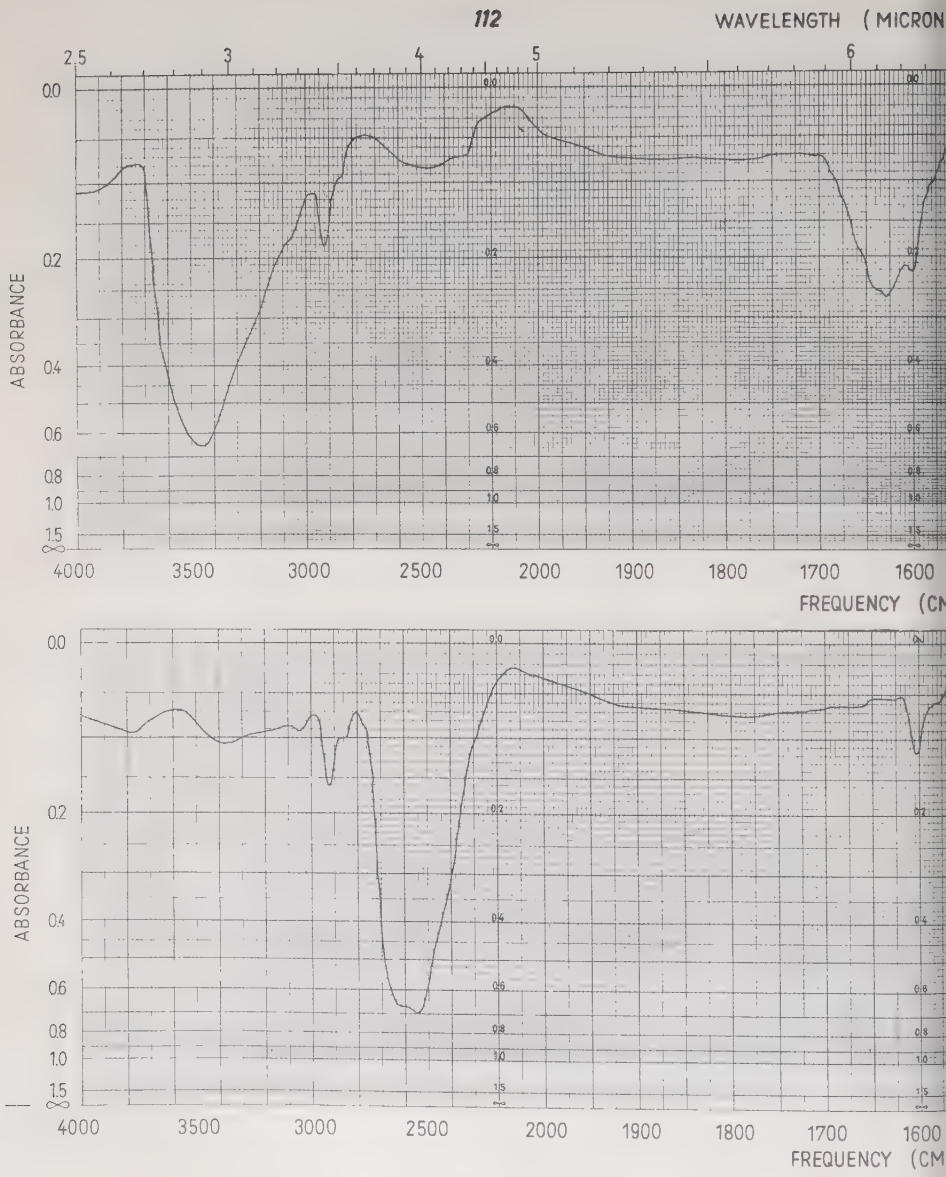
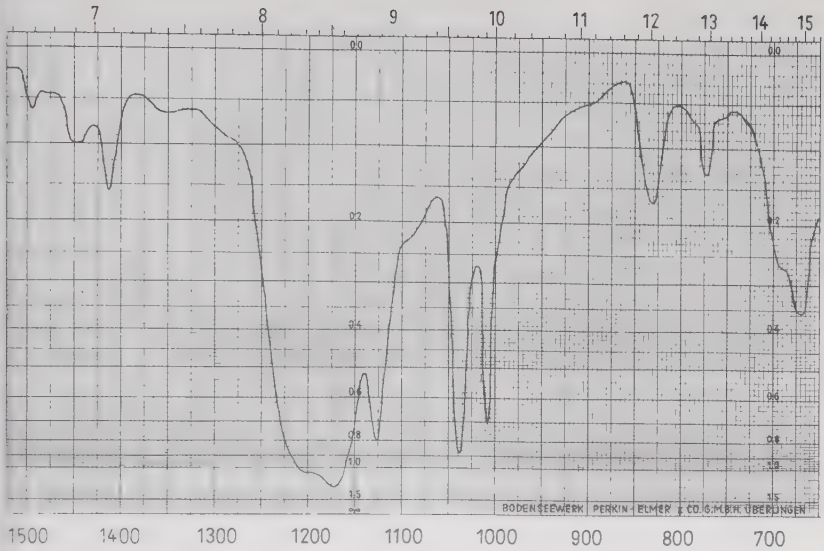


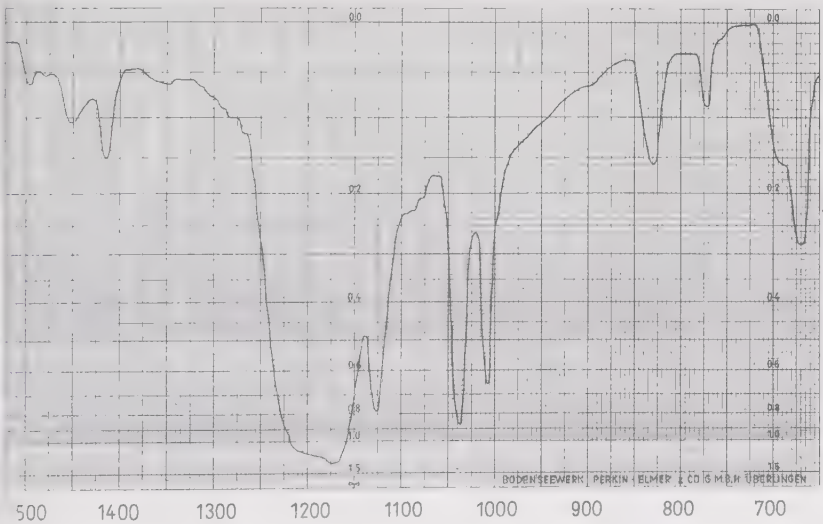
Abb.12 Ba-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

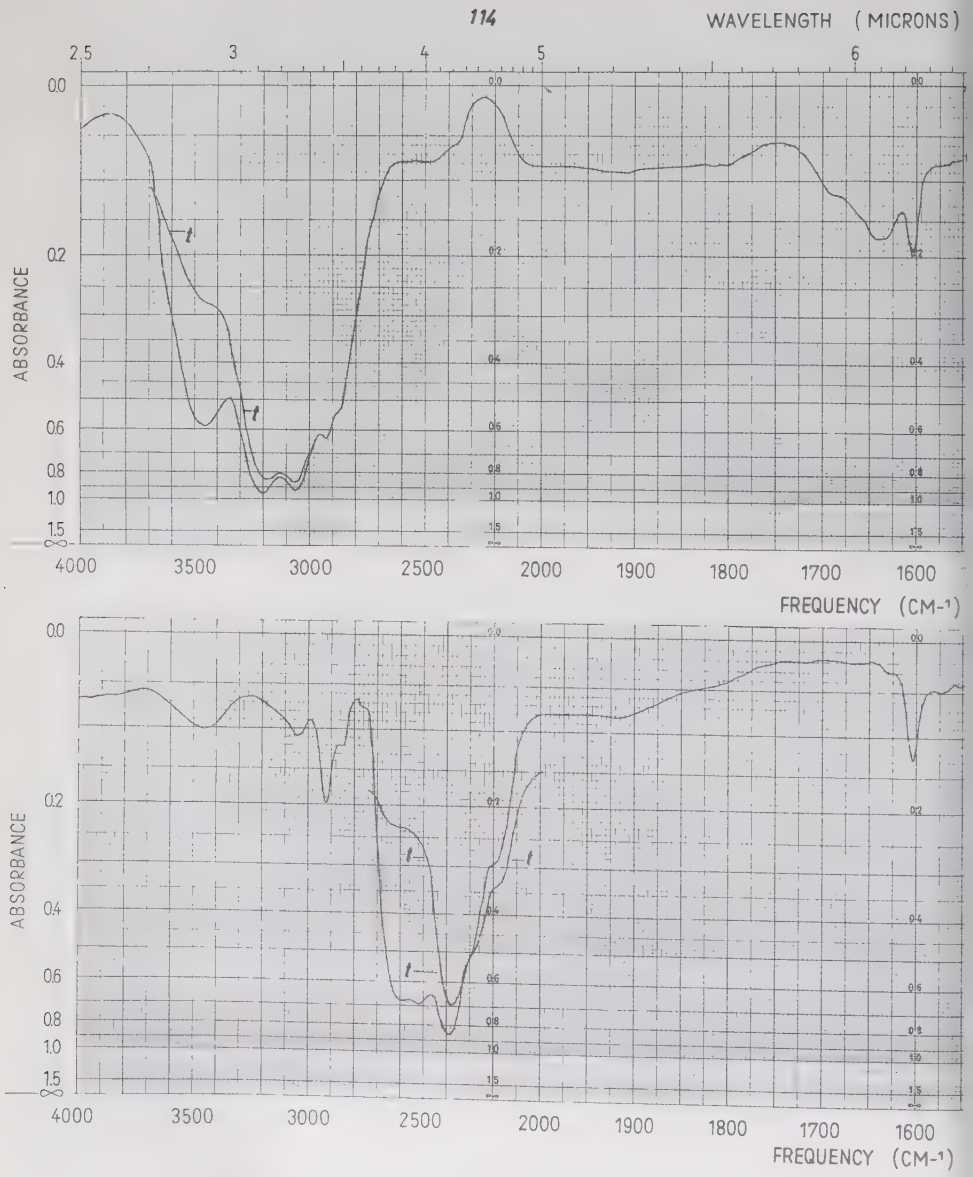
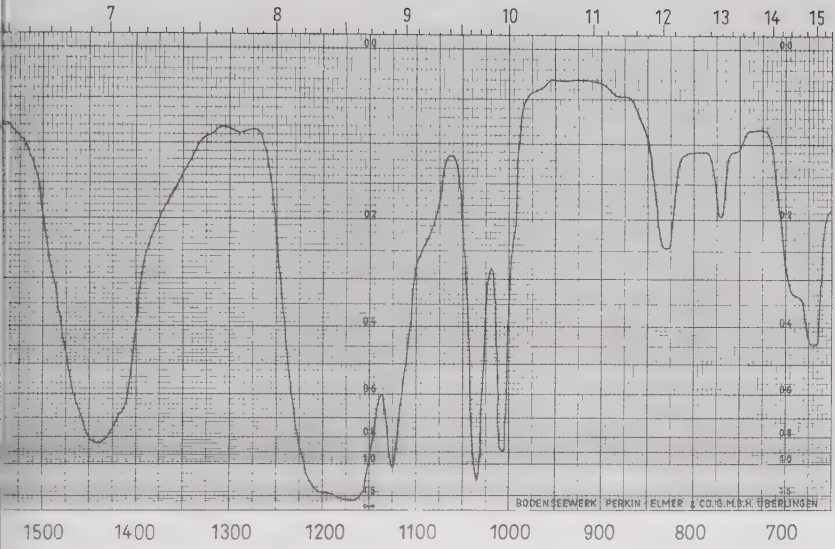


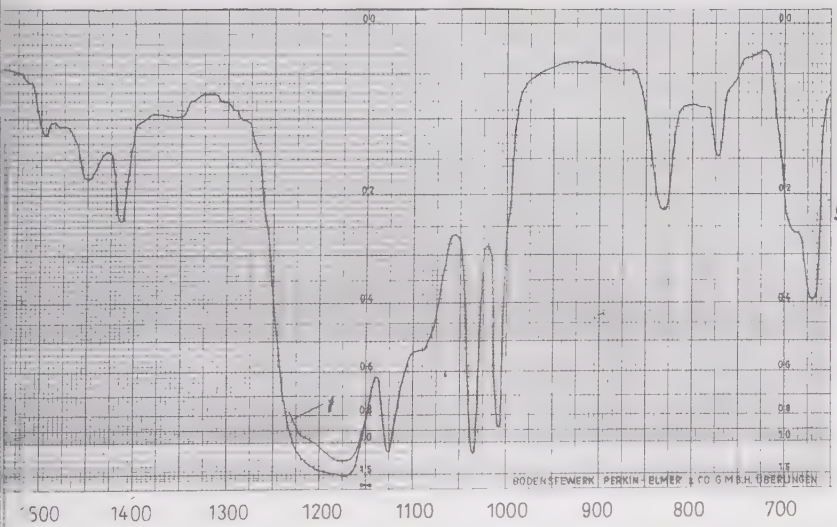
Abb.13 Ammonium-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

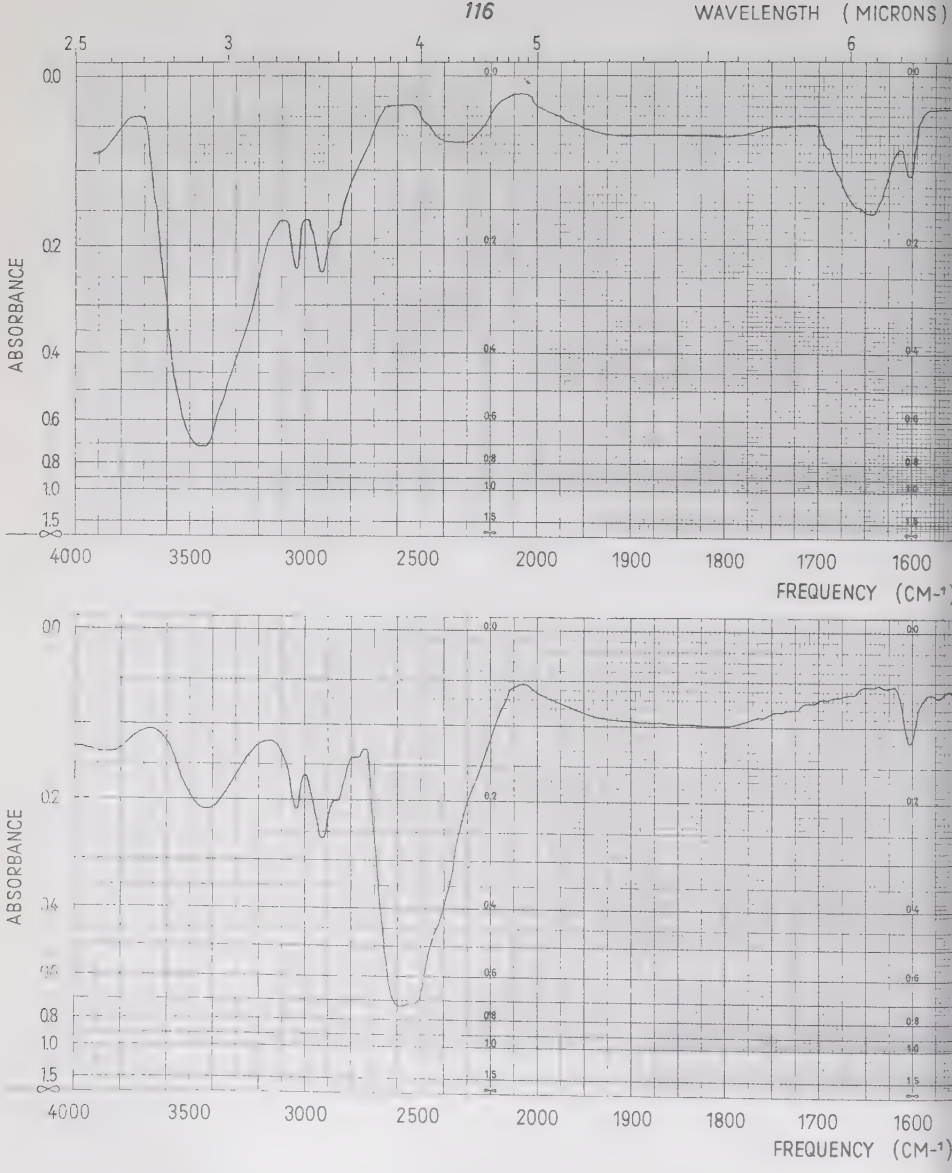
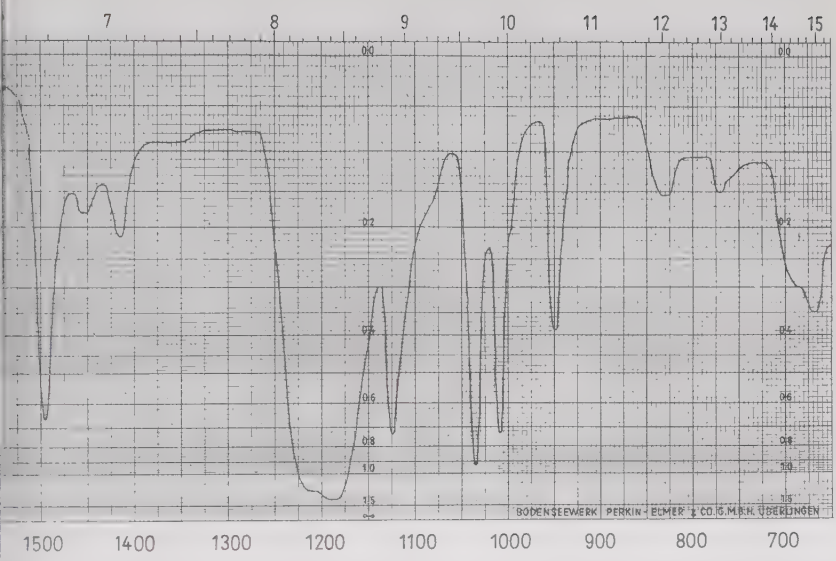


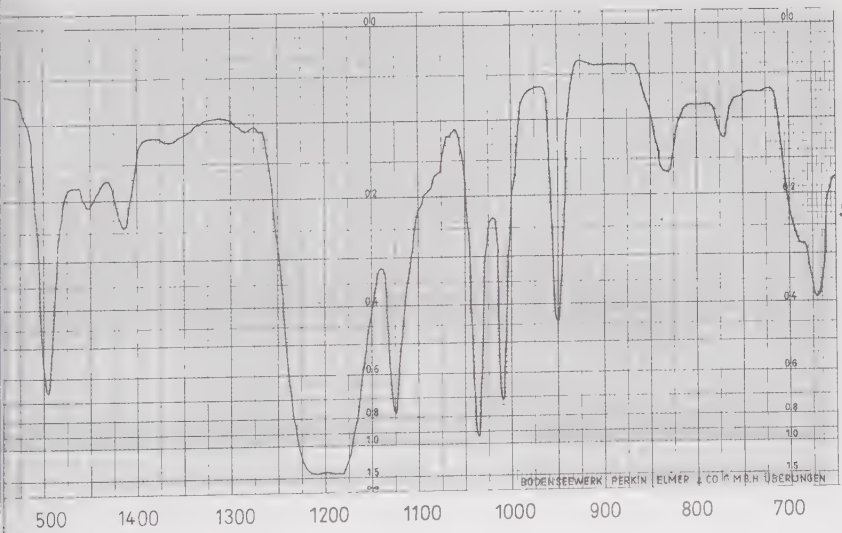
Abb.14 $(C H_3)_4 N$-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

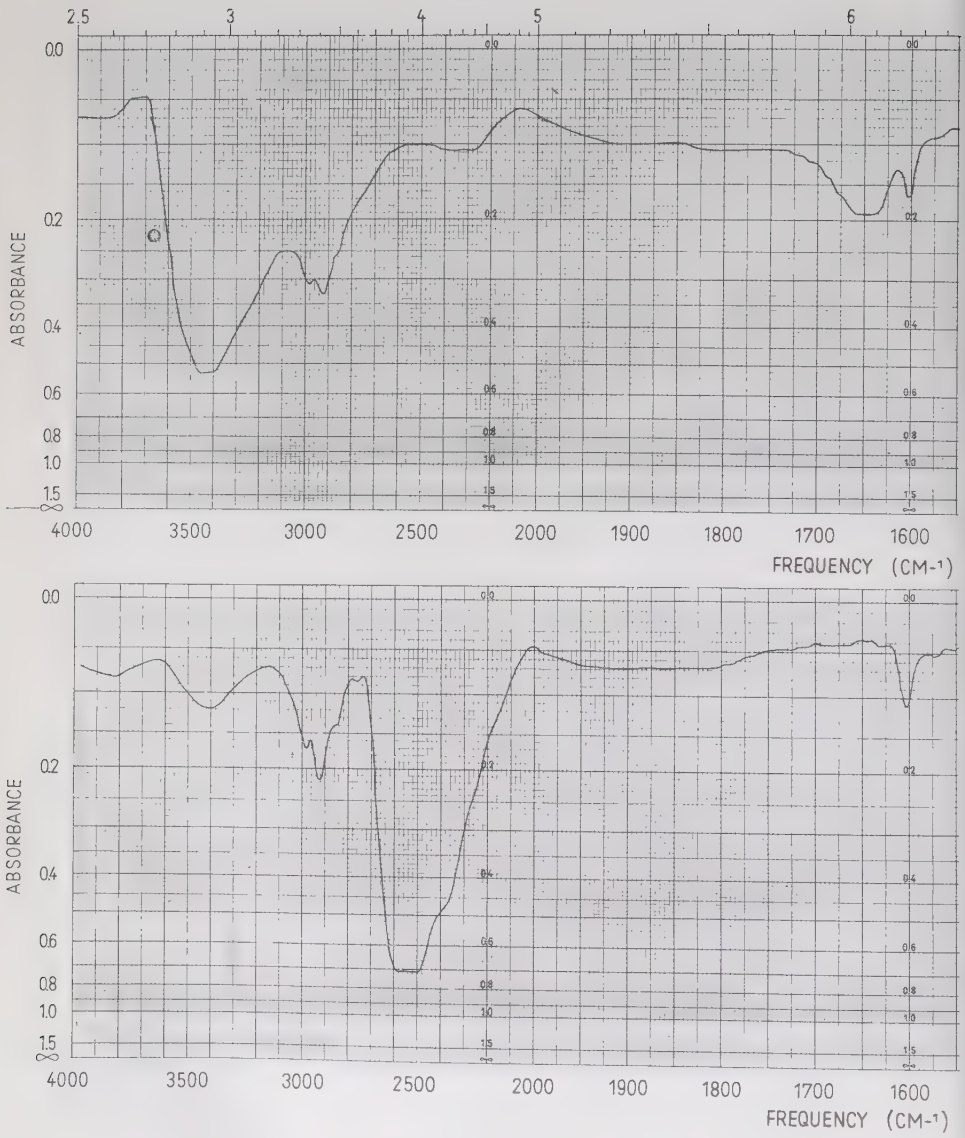
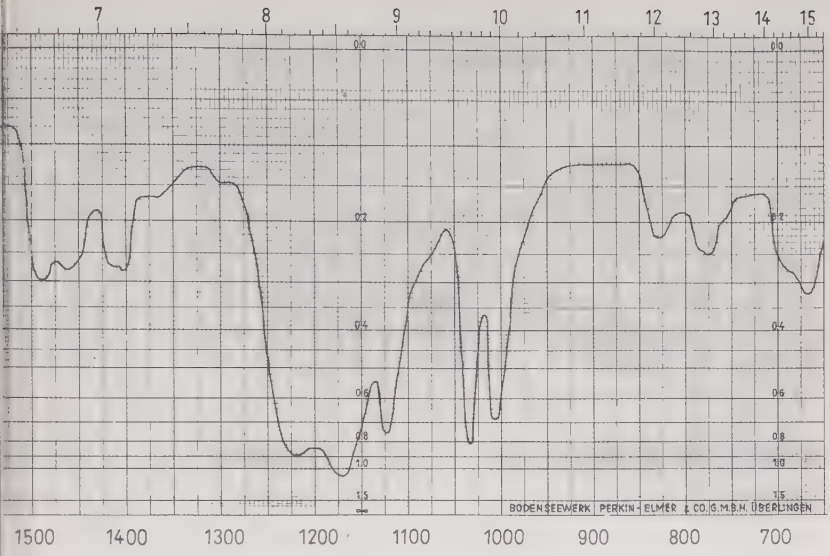


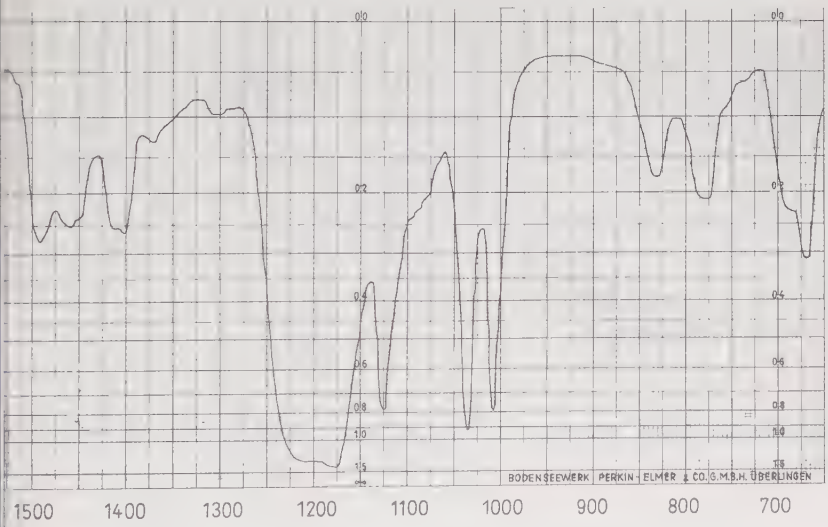
Abb.15 $(C_2H_5)_4N$-Form



a)

H_2O

gequollen



b)

D_2O

gequollen

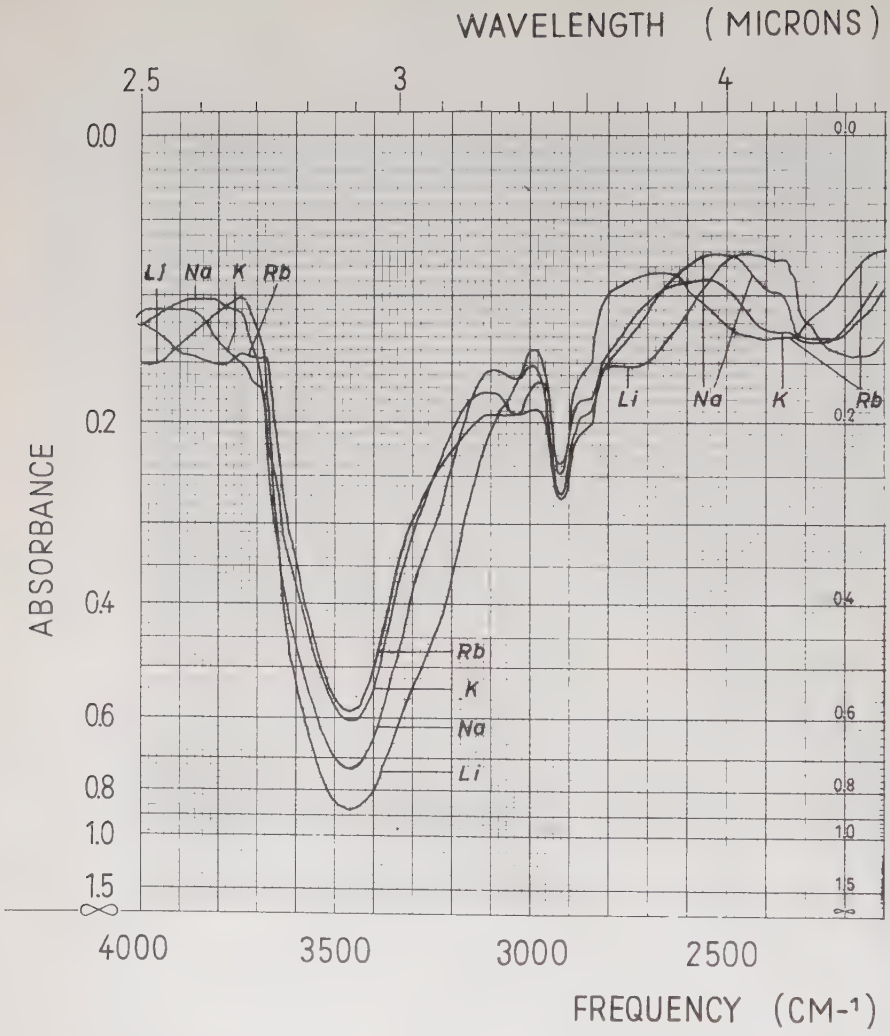


Abb.16 Alkali-Formen, OH-Valenzschwingungsbereich

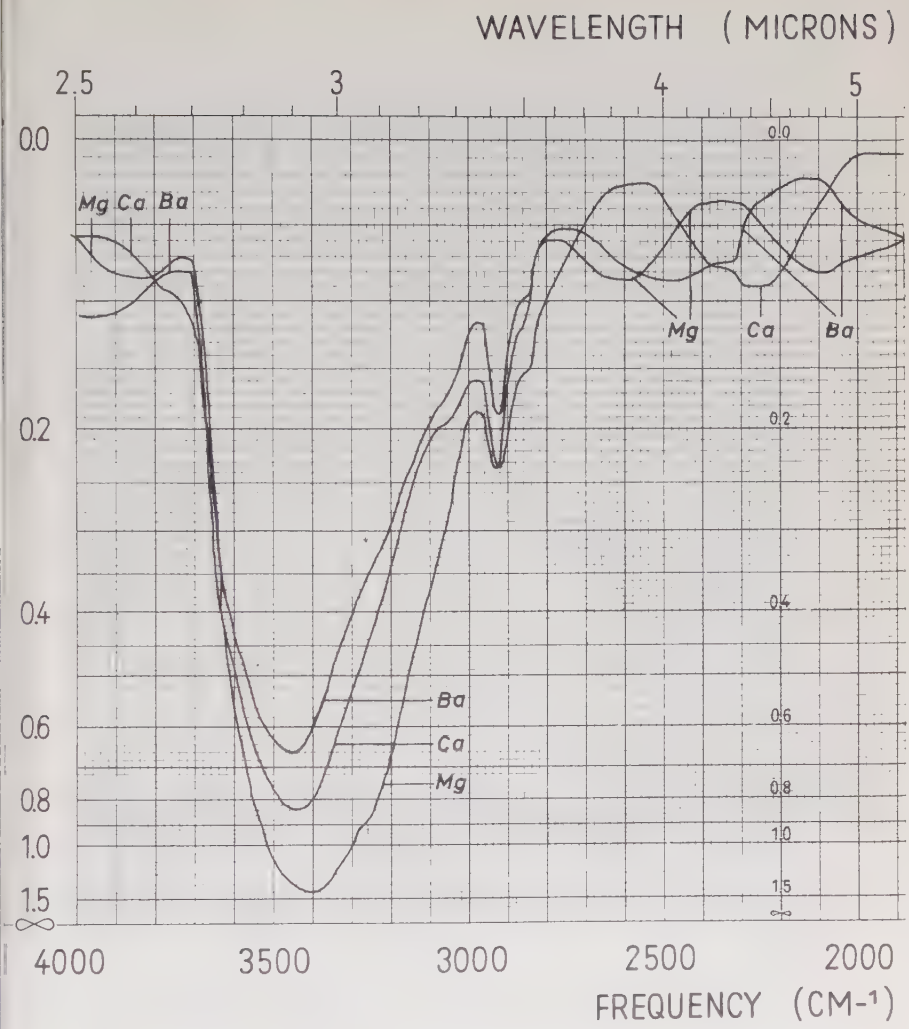


Abb.17 Erdalkali-Formen, OH-Valenzschwingungsbereich

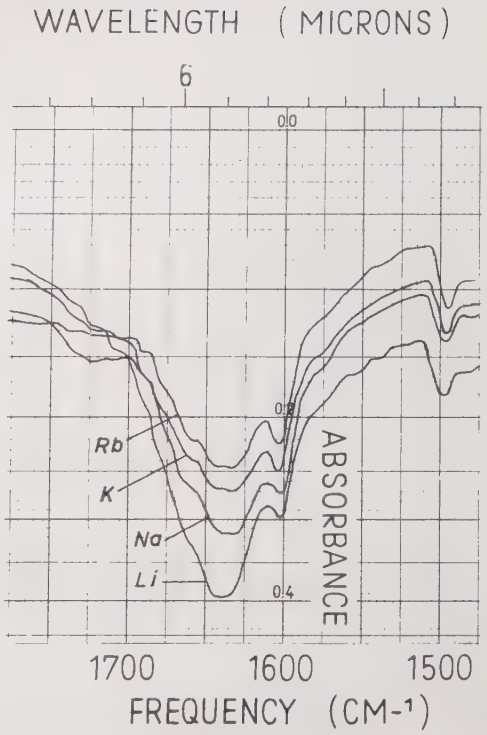


Abb.18 Alkali-Formen
H_2O - Scherenschwingungsbereich

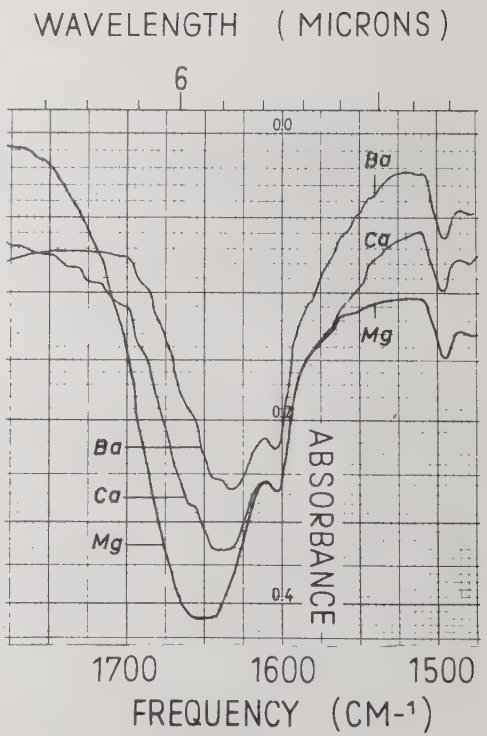


Abb.19 Erdalkali-Formen
H_2O - Scherenschwinungsbereich

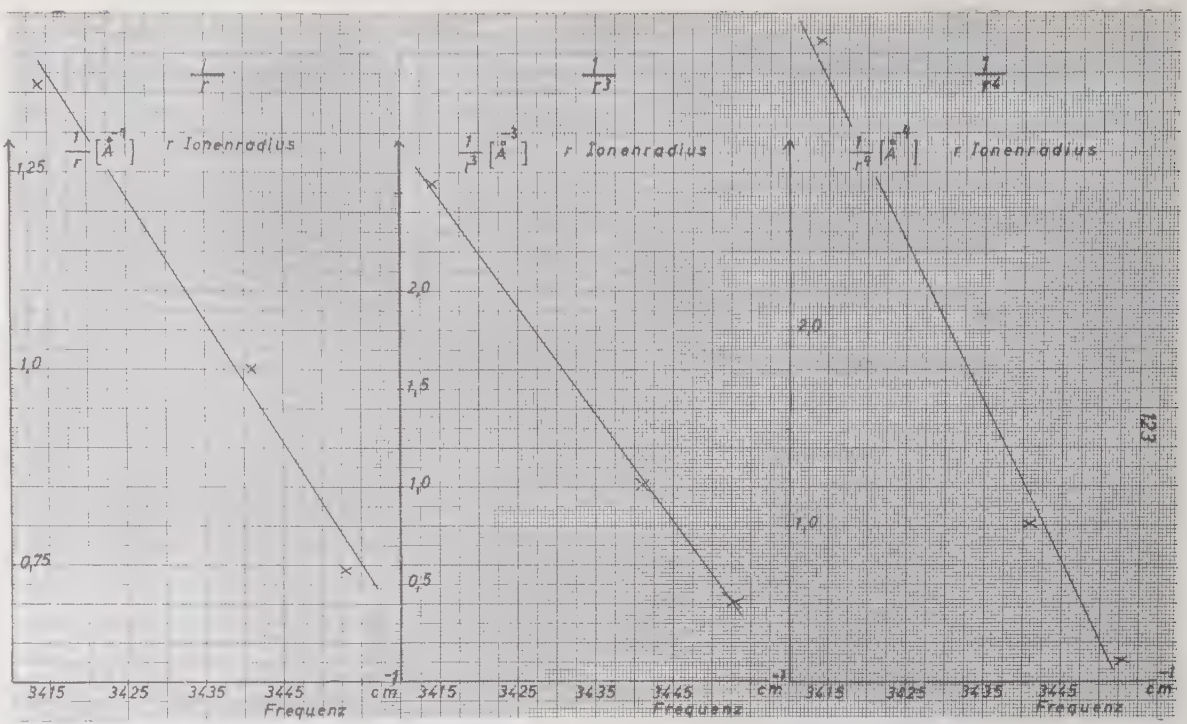


Abb. 20 Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius, Erdalkali-Formen, H_2O - gequollen

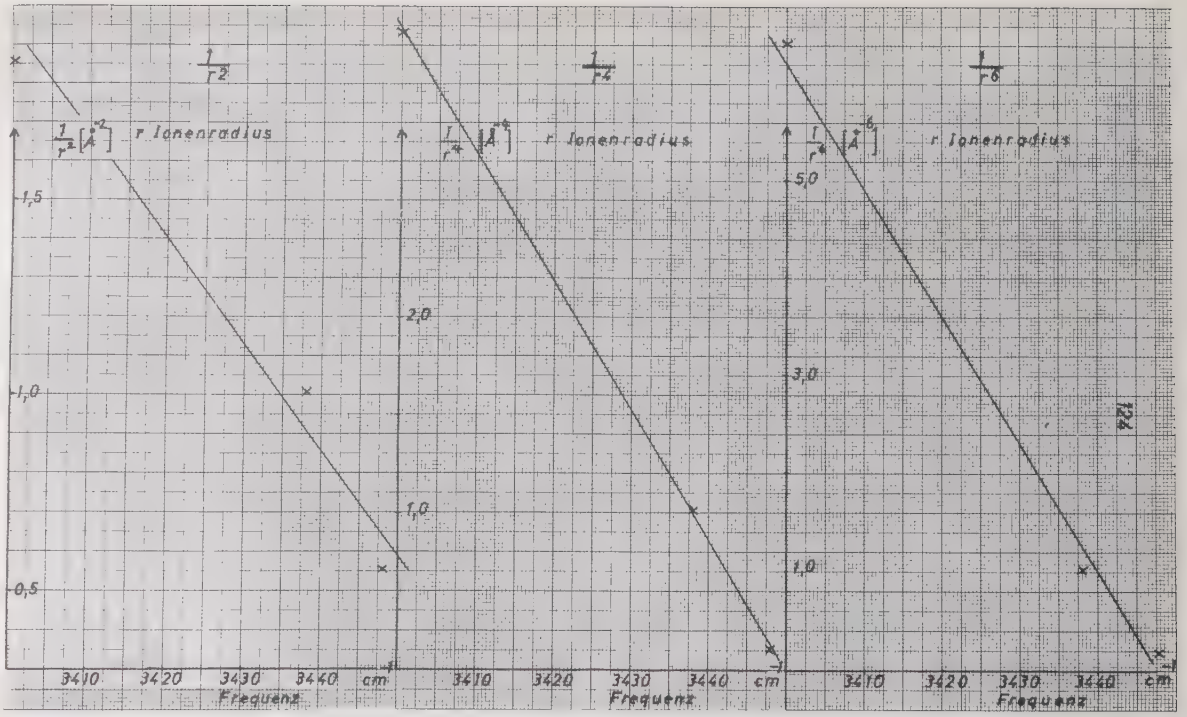


Abb. 21a Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius, Erdalkali-Formen teildeuteriert, $H_2O - D_2O$, OH-Banden

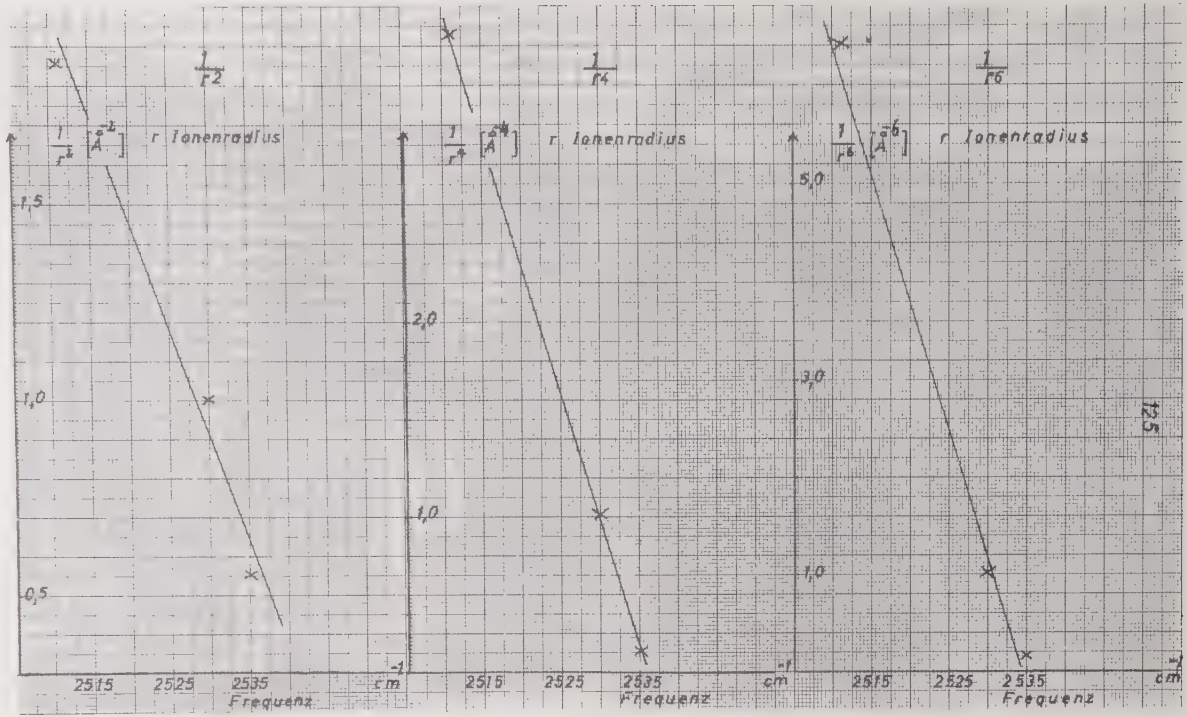


Abb. 21 b Abhängigkeit der Bandenlage vom Ionenradius, Erdalkali-Formen, teildeuteriert, $H_2O - D_2O$, OD-Banden

Tabelle 1

Bandenlagen der H_2O-gequollenen Proben

(entnommen Abb. 22a und 22b, Abb. 23a - 23 l, Seite 127 - 139, ferner Abb. 6 - 15, Seite 100 - 119)

-Form	Abb. Nr.	Valenzschwingungen in cm^{-1} ungefähr: der OH-Gruppe	des H_3O^+	des NH_4^+ ν_3	des NH_4^+ ν_1(?)	der CH_2-Gruppe	Abb. Nr.	Deformationsschwingung des H_2O in cm^{-1} ungefähr
1	2	3	4	5	6	7	8	9
53%	22 a	3391	3217	-	-	2926		
H 16%	22 b	3381	3208	-	-	2925		
33%	23 a	3382	3215	-	-	2927		
Li	23 b	3458	-	-	-	2927	6	1640
Na	23 c	3460	-	-	-	2926	7	1635
K	23 d	3460	-	-	-	2921	8	1636
Rb	23 e	3466	-	-	-	2927	9	1635
Mg	23 f	3414	-	-	-	2930x)	10	1651
Ca	23 g	3441	-	-	-	2921	11	1638
Ba	23 h	3453	-	-	-	2921	12	1633
NH_4	23 i	3451	-	3203	3060	2928	13	1638
$(CH_3)_4N$	23 k	3449	-	-	-	2926	14	1647
$(C_2H_5)_4N$	23 l	3430	-	-	-	2926	15	1649

x) S. Fußnote xx) Seite 10.

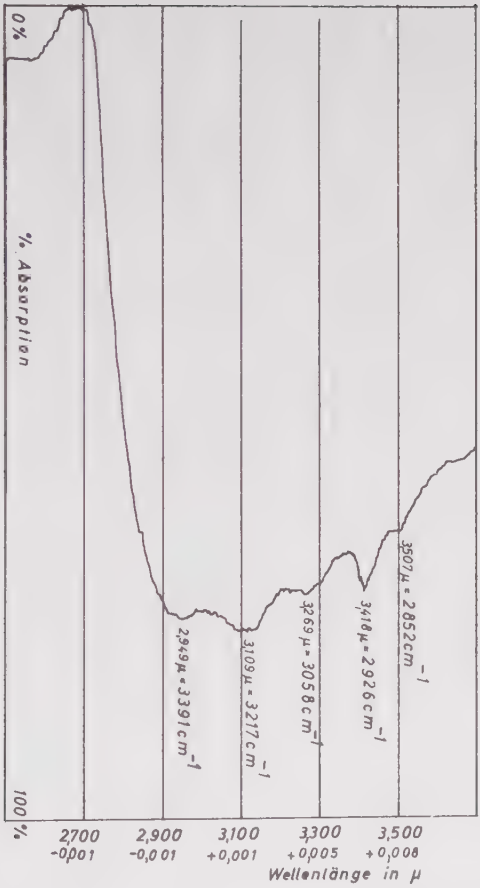


Abb. 22a H-Form II, 53% Luftfeuchtigkeit
(LiF-Prisma)

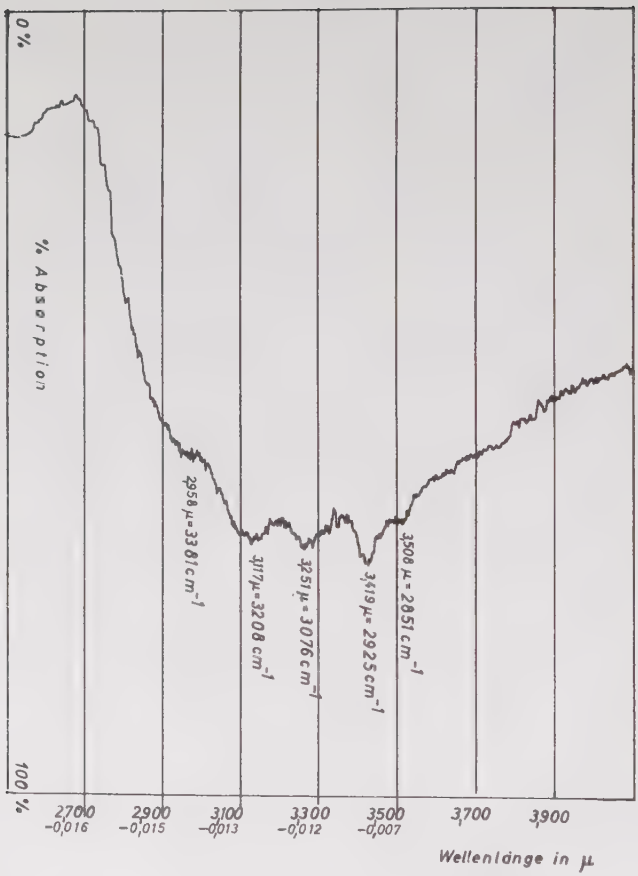


Abb. 22b H-Form II, 16% Luftfeuchtigkeit (LiF-Prisma)

Abb. 23a H-Form I, 33 % Luftfeuchtigkeit
(LiF-Prisma)

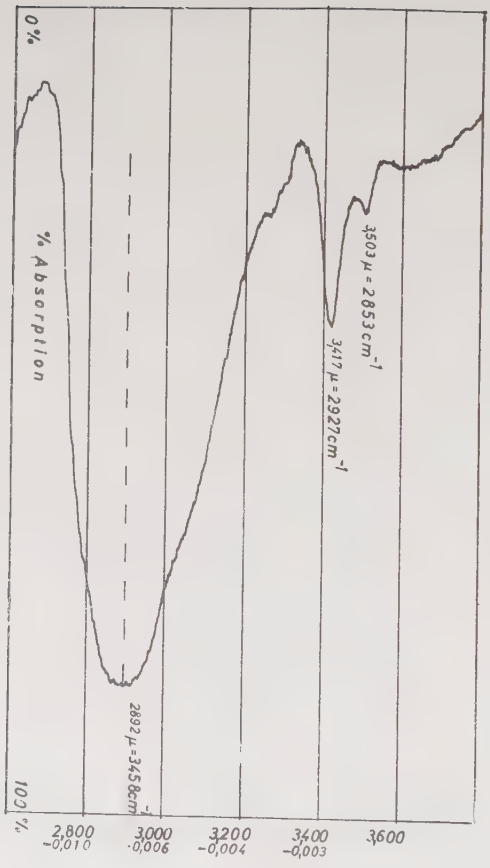


Abb. 23 b LI-Form (LiF-Prisma)

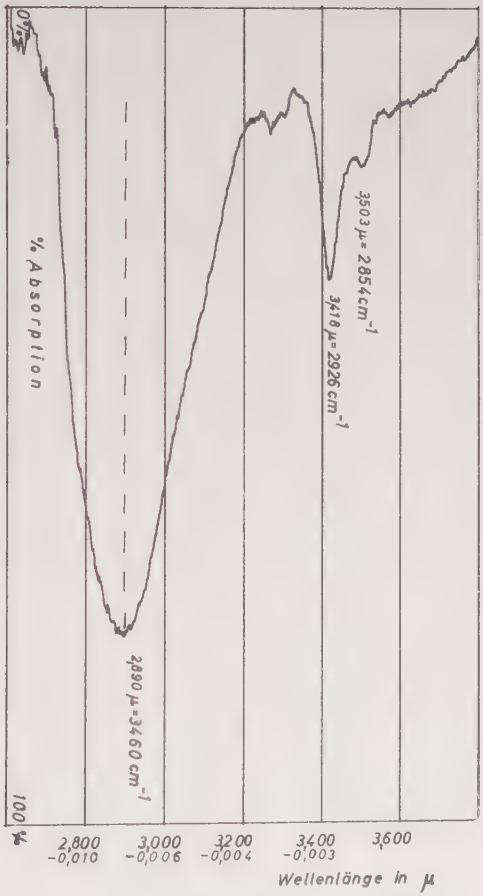


Abb. 23c Na-Form (LiF-Prisma)

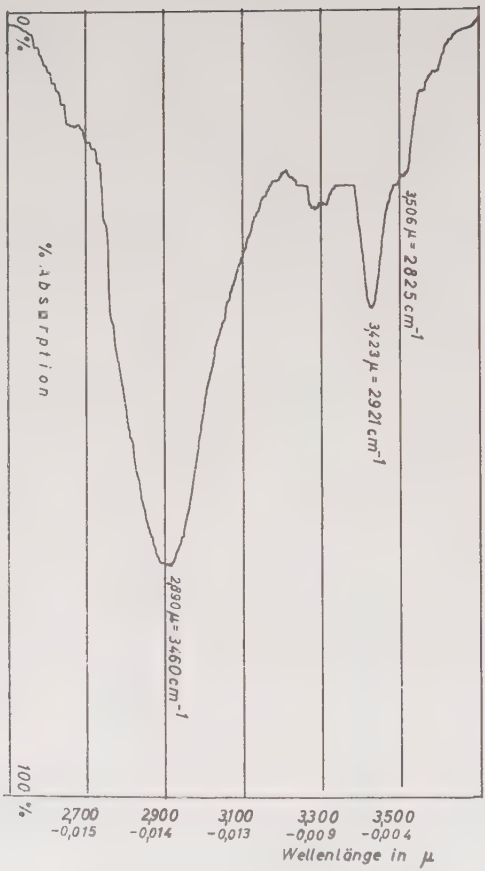


Abb. 23d K-Form (LiF-Prisma)

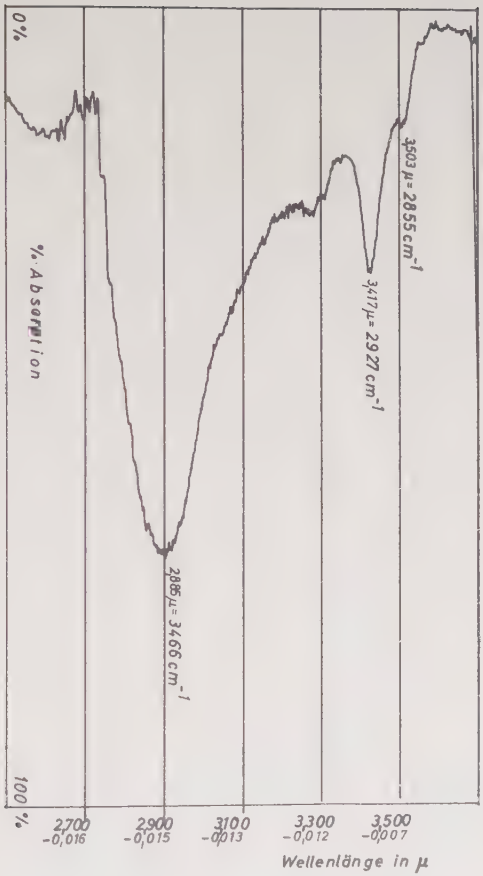


Abb.23e Rb-Form(LiF-Prisma)

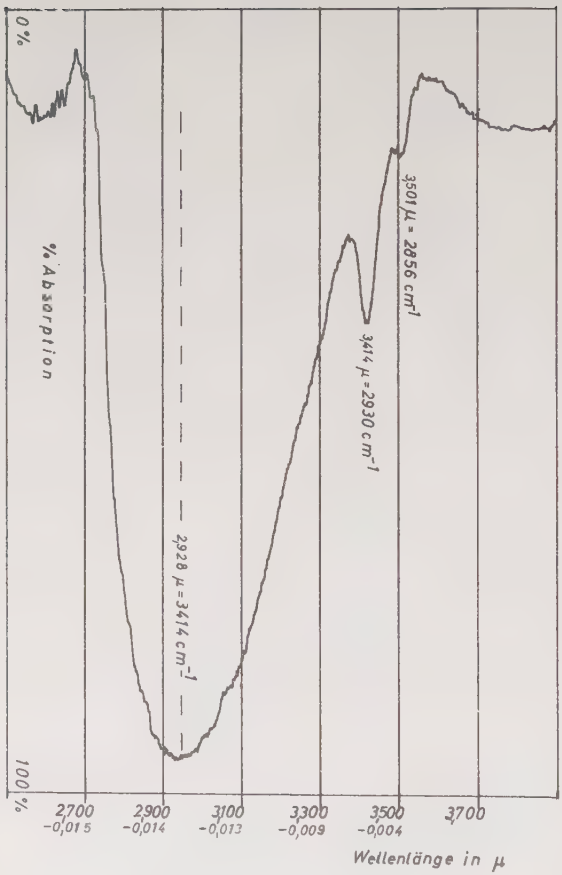


Abb. 23f Mg-Form (LiF-Prisma)

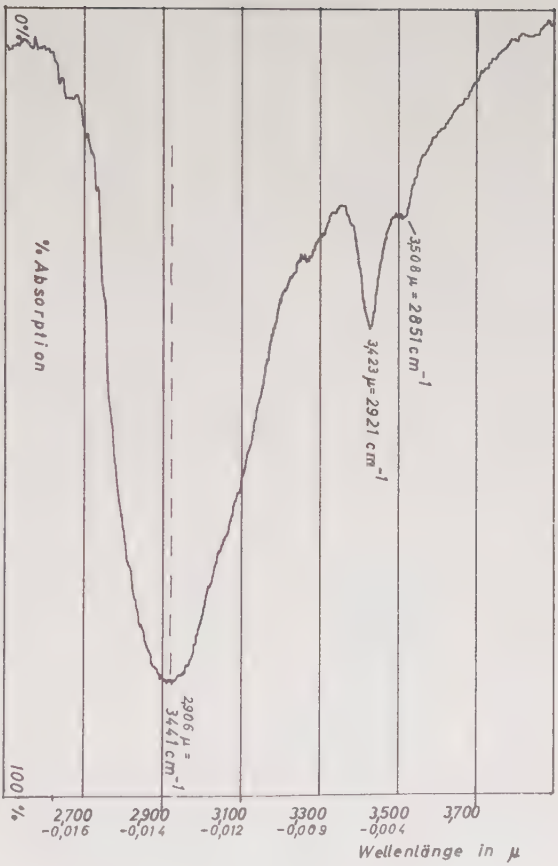


Abb. 23g Ca-Form (LiF-Prisma)

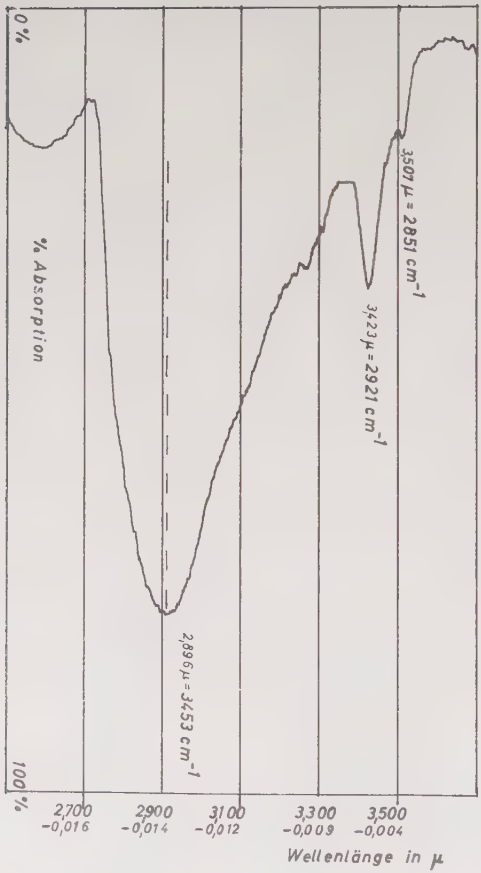


Abb.23h Ba-Form (LiF-Prisma)

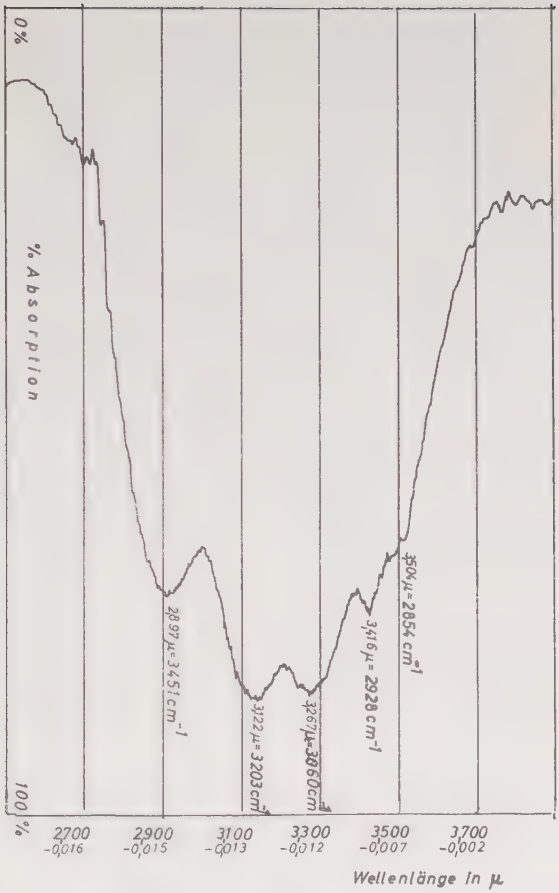


Abb. 231 NH_4-Form (LiF-Prisma)

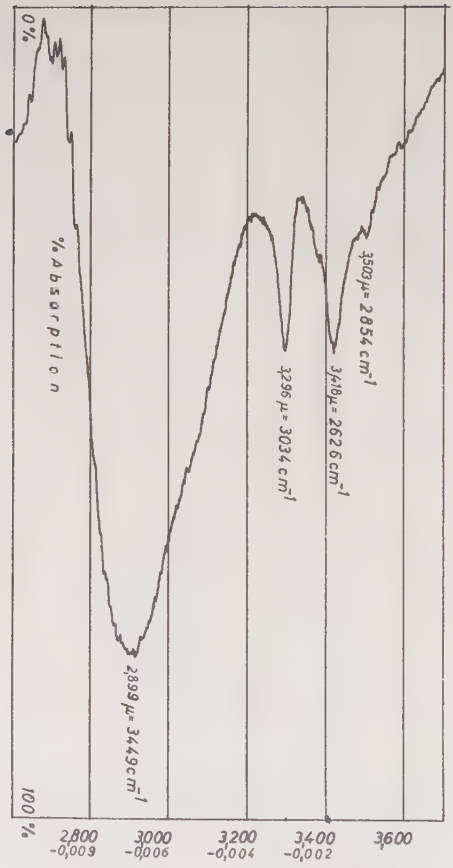


Abb. 23k $(CH_3)_4N$-Form (LiF-Prisma)

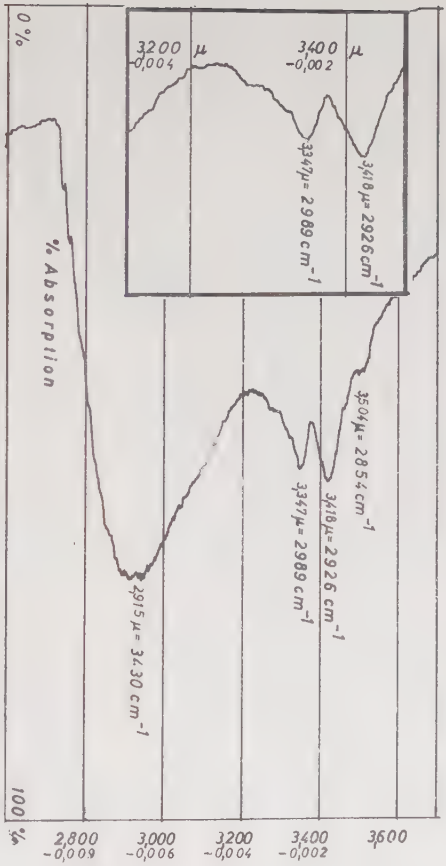


Abb.231 $(C_2H_5)_4N$-Form (LIF-Prisma)

Tabelle 2

Bandenlagen der D_2O-gequollenen Proben

(entnommen Abb. 24 a - 24 l, Seite 141 - 151)

-Form	Abb. Nr.	Valenzschwingungen in cm^{-1} ungefähr: der CH_2-Gruppe	der OD-Gruppe	des D_3O^+	des ND_4^+	der OD-Gruppe Schulter bei 2340 cm^{-1}
					3	
1	2	3	4	5	6	7
D	24 a	2923	2516 nicht aufgespalten	2399 nicht aufgespalten	-	-
Li	24 b	2923	2557 schwach aufgespalten	-	-	vorhanden, aber schwach
Na	24 c	2924	2559 schwach aufgespalten	-	-	vorhanden, aber schwach
K	24 d	x)	x) stärker aufgespalten	-	-	vorhanden
Rb	24 e	x)	x) stark aufgespalten	-	-	vorhanden
Mg	24 f	2922	2519 nicht aufgespalten	-	-	vorhanden
Ca	24 g	2924	2542 schwach aufgespalten	-	-	vorhanden
Ba	24 h	2926	stark aufgespalten	-	-	vorhanden
NH_4	24 i	2921	stark aufgespalten	-	2378 xx)	-
$(CH_3)_4N$	24 k	2923	schwach aufgespalten	-	-	vorhanden
$(C_2H_5)_4N$	24 l	2925	schwach aufgespalten	-	-	vorhanden

x) S. Fußnote xx) Seite 9.

xx) Schulter bei 2180 cm^{-1}, Oberschwingung der Skelettschwingung

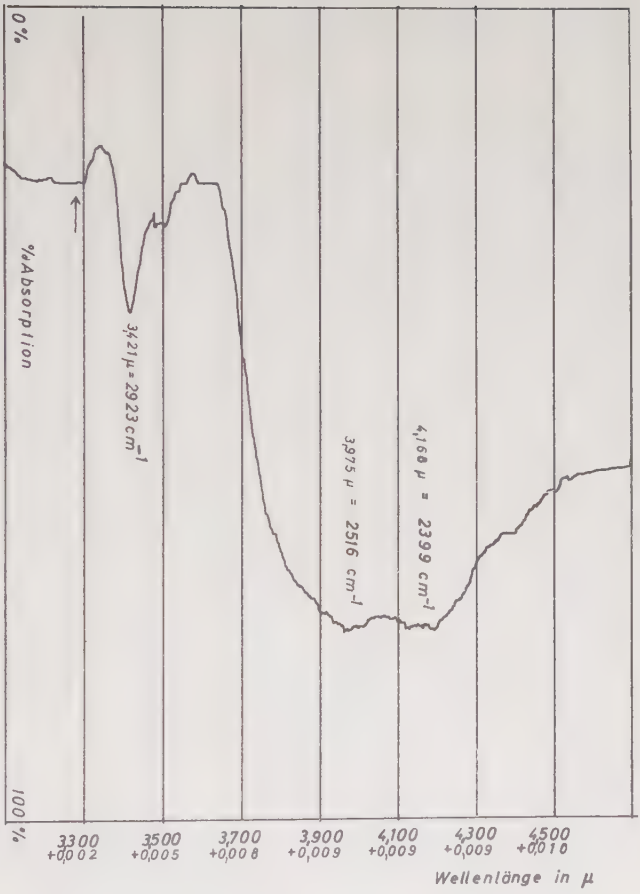


Abb. 24a D-Form I, D_2O, (LiF-Prisma)

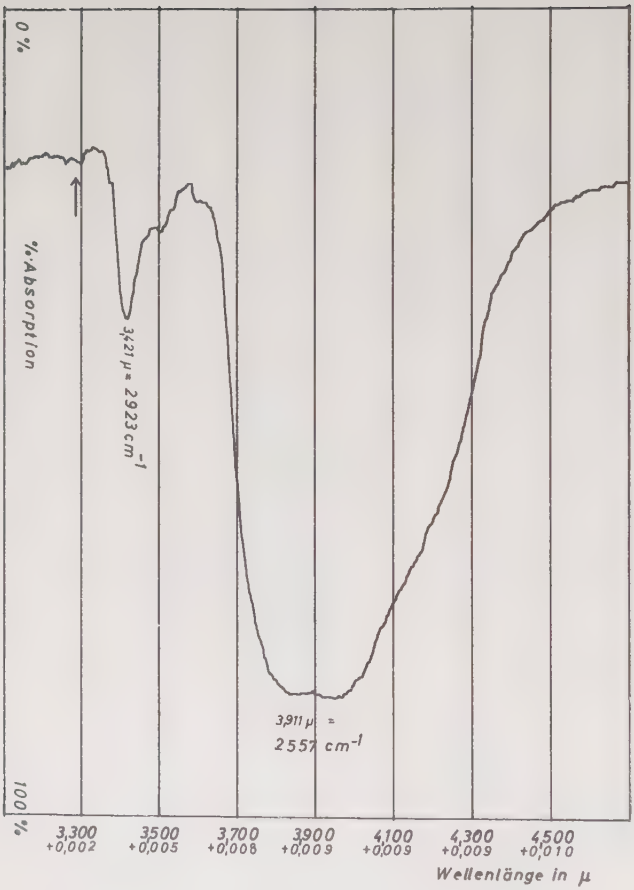


Abb. 24b Li-Form , D_2O , (LiF Prisma)

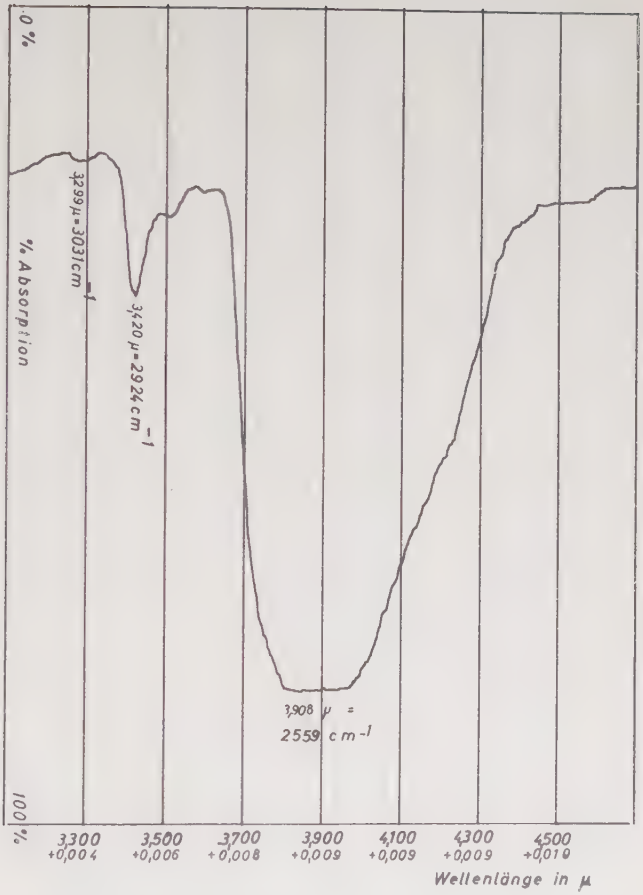


Abb.24c Na-Form, D_2O, (LiF-Prisma)

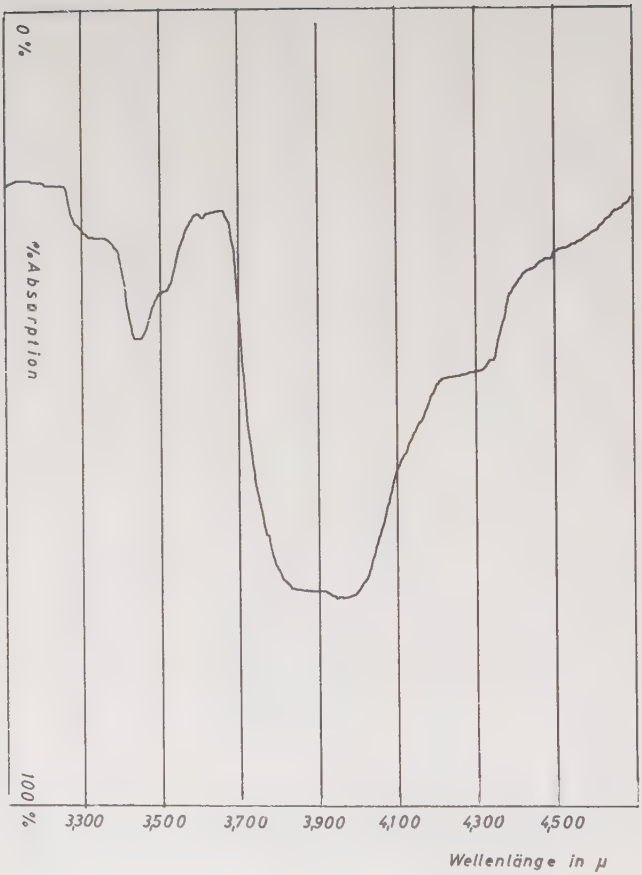


Abb. 24d K-Form, D_2O, (LiF Prisma)

Abb.24e Rb-Form, D_2O, (LiF Prisma)

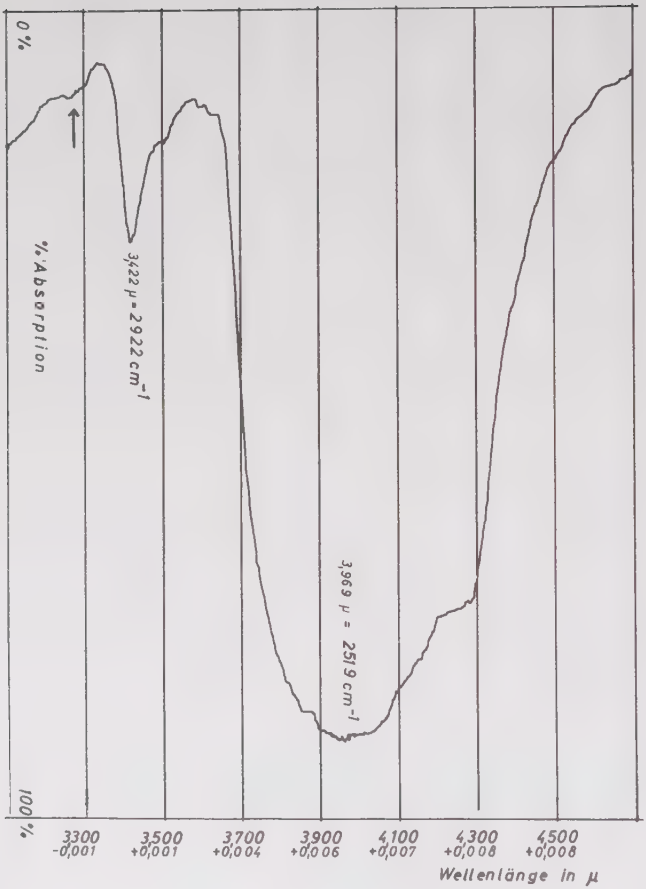


Abb. 24 f Mg-Form, D_2O, (LiF-Prisma)

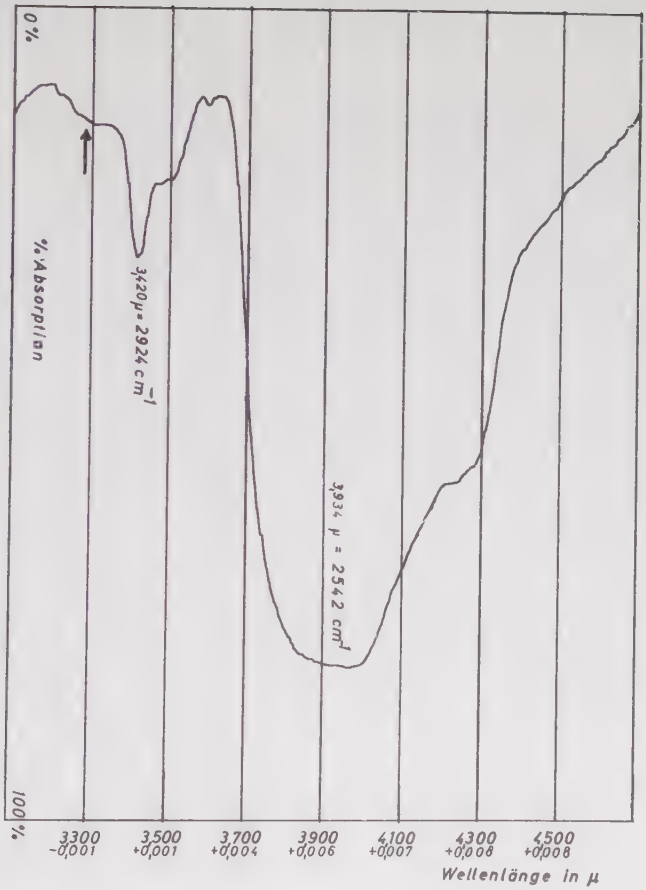


Abb. 24g Ca-Form , D_2O , (LiF-Prisma)

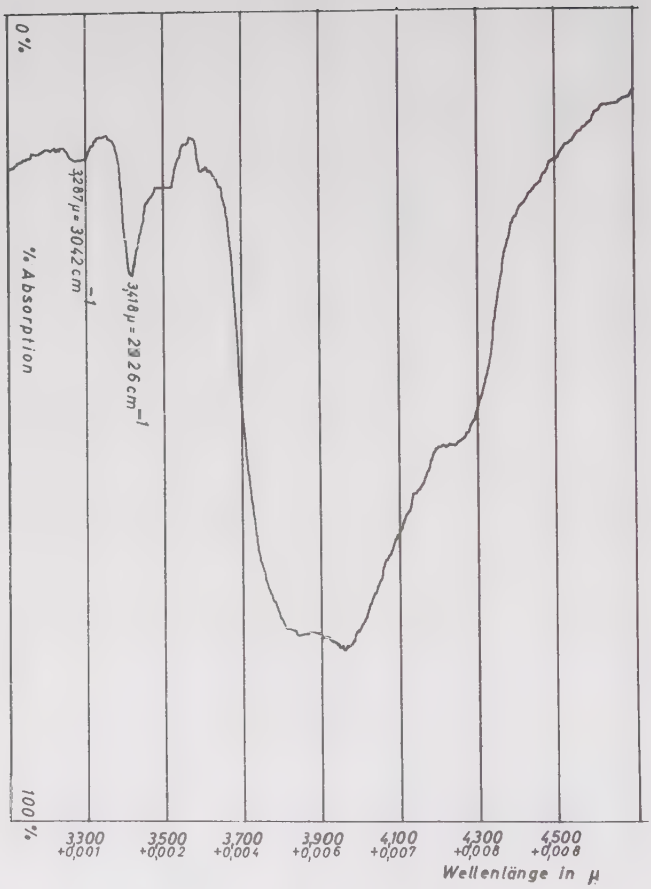


Abb. 4h Ba-Form, D_2O, (LiF-Prisma)

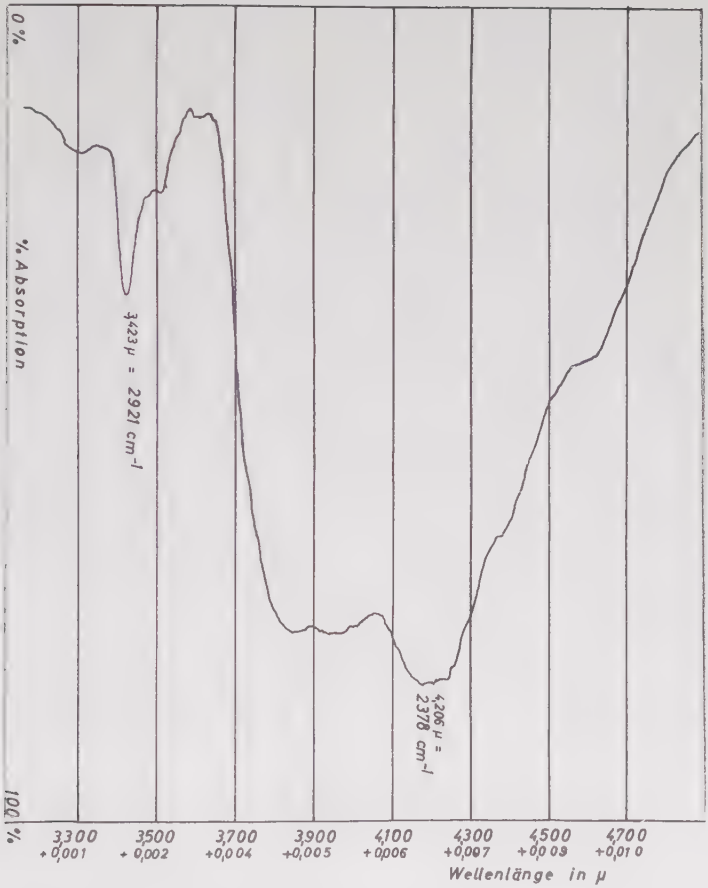


Abb.241 ND_4-Form, D_2O, (LIF-Prisma)

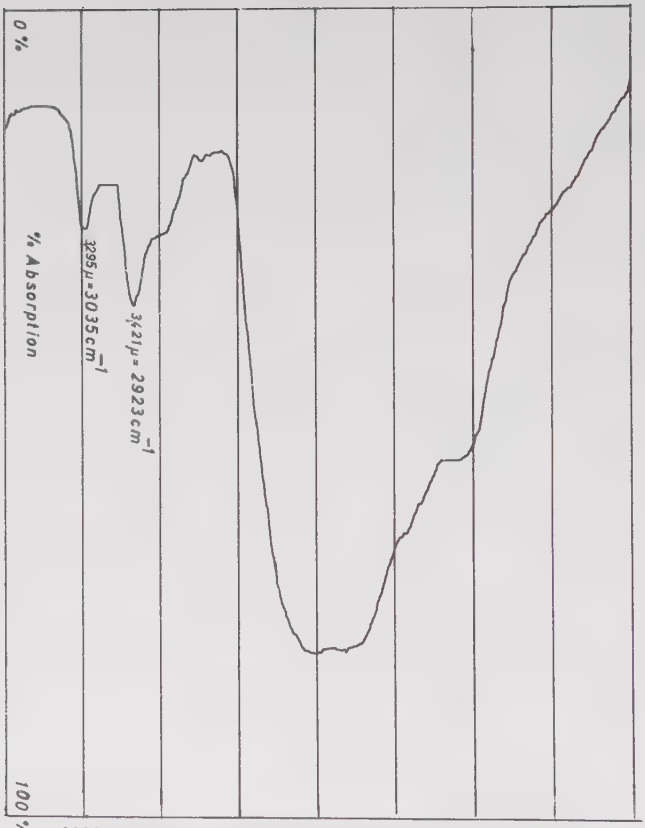


Abb. 24k $(CH_3)_4N$-Form, D_2O, (LiF-Prisma)

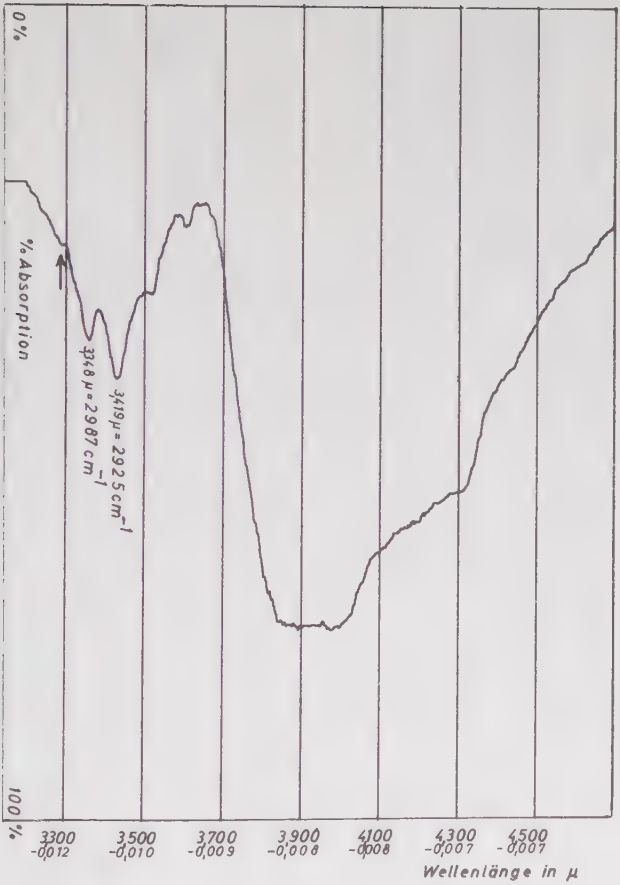


Abb. 24 $(C_2H_5)_4N$-Form, D_2O, (LiF-Prisma)

Tabelle 3

Bandenlagen der teildeuterierten (H_2O-, D_2O-gequollenen) Proben

(entnommen Abb. 25 a – 25 l, Seite 153 – 163)

-Form	Abb. Nr.	Valenzschwingungen in cm^{-1} ungefähr: der OH-Gruppe	OH-Schwingung des Hydronium-Ions	NH-Schwingung ν_3 des Ammonium-Ions	NH-Schwingung ν_1(?) des Ammonium-Ions	der CH_2-Gruppe	der OD-Gruppe	JD-Schwingung des Hydronium-Ions	ND-Schwingung ν_3 des Ammonium Ions	ND-Schwingung ν_1(?) des Ammonium Ions	der OD-Gruppe Schulter bei 2340 cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H,D(?)x)	25 a	3419	3204	–	–	2928	2525	2382	–	–	
Li	25 b	3439	–	–	–	2925	2539	–	–	–	vorhanden
Na	25 c	3440	–	–	–	2925	2543	–	–	–	vorhanden
K	25 d	3441	–	–	–	2925	2537	–	–	–	vorhanden
Rb	25 e	3449	–	–	–	2926	2542	–	–	–	vorhanden
Mg	25 f	3400	–	–	–	2924	2511	–	–	–	vorhanden
Ca	25 g	3438	–	–	–	2924	2530	–	–	–	vorhanden
Ba	25 h	3448	–	–	–	2927	2535	–	–	–	vorhanden
NH_4	25 i	3446	–	3153	xx)	2925	2530	–	2355	2240 Schulter	–
$(CH_3)_4N$	25 k	3441	–	–	–	2924	2528	–	–	–	vorhanden
$(C_2H_5)_4N$	25 l	3445	–	–	–	2928	2533	–	–	–	

x) S. Fußnote xxxx) Seite 9.

xx) Eine schwache Schulter an der Flanke kleiner Wellenzahlen der Bande bei 3153 cm^{-1} ist denkbar (gestrichelter Pfeil in Abb. 25 i).

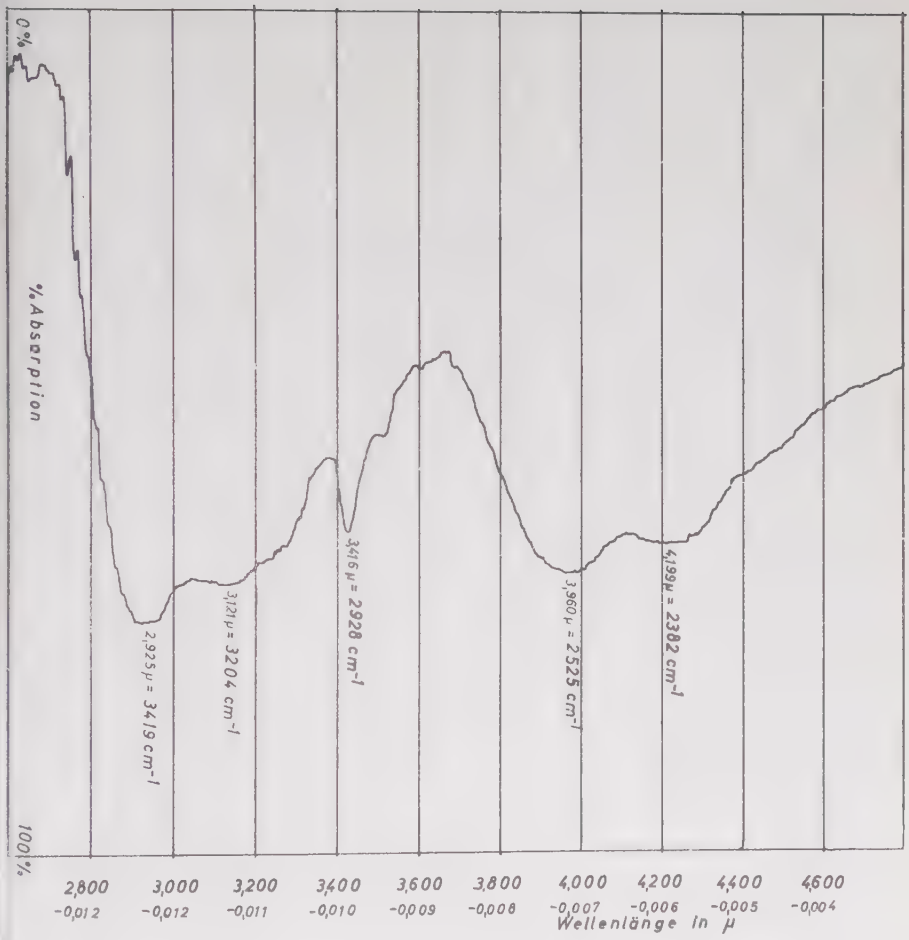


Abb.25a H-D-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

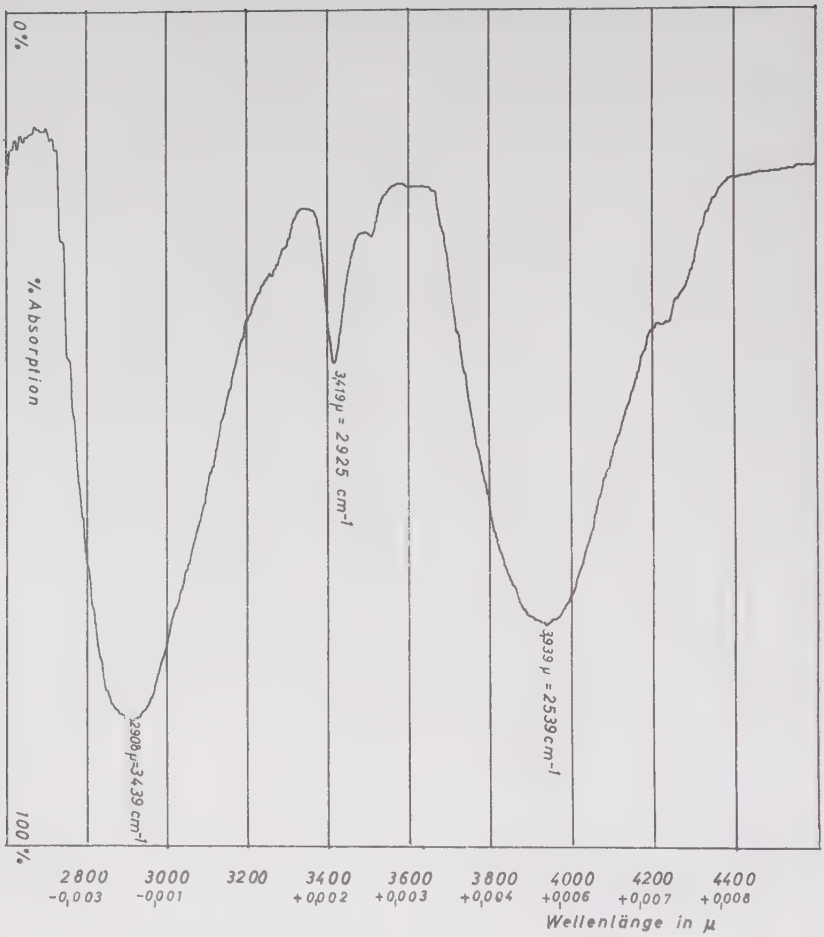


Abb.25b Li-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

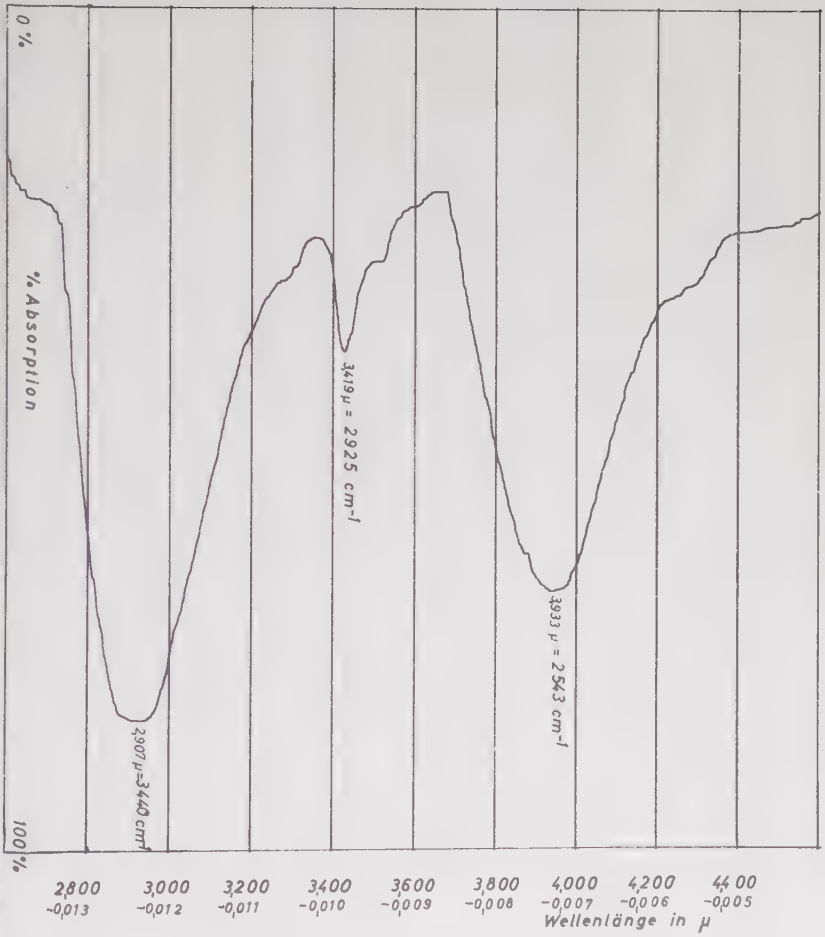


Abb.25c Na-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

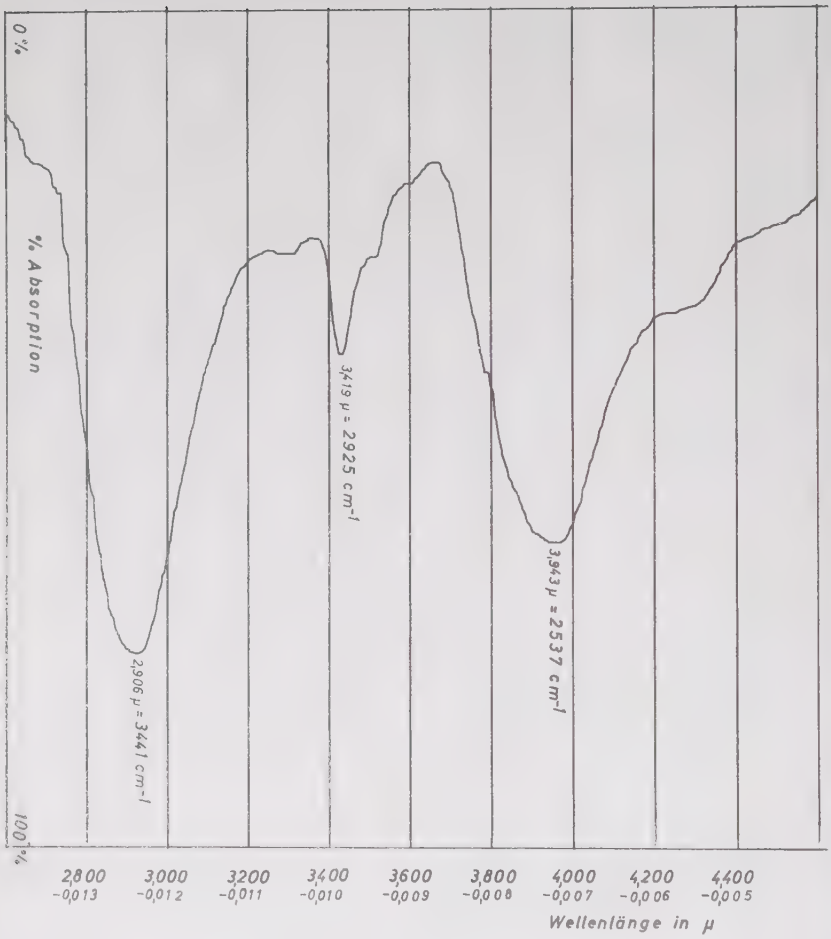


Abb. 25d K-Form, $D_2O - H_2O$, (LiF-Prisma)

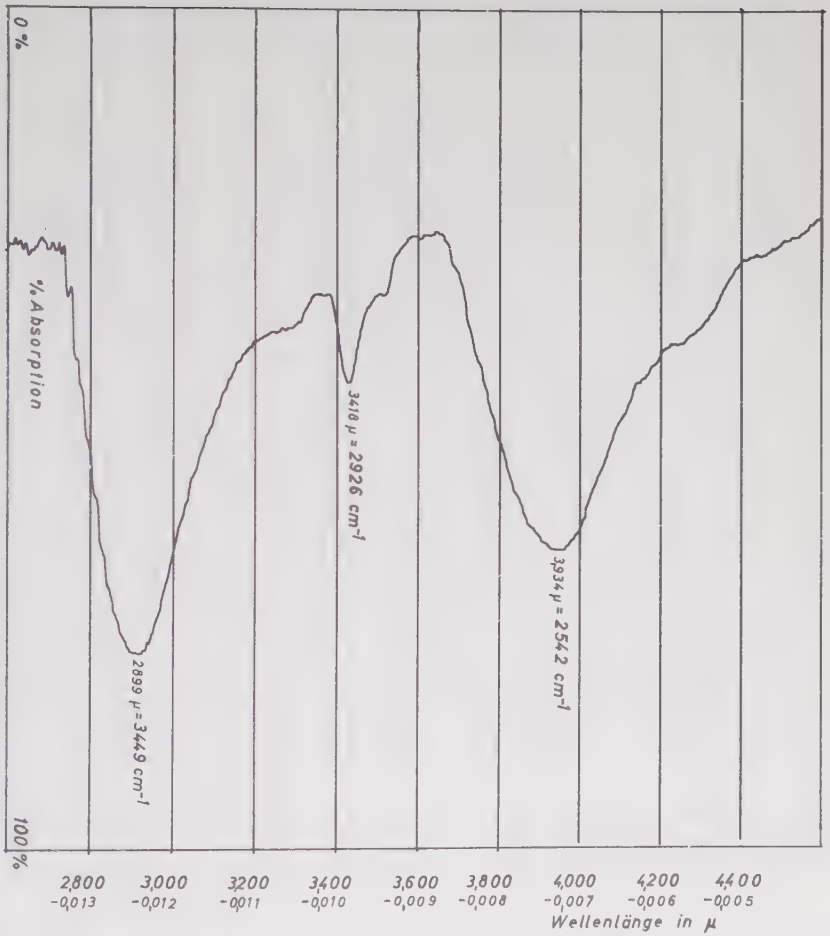


Abb.25e Rb-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

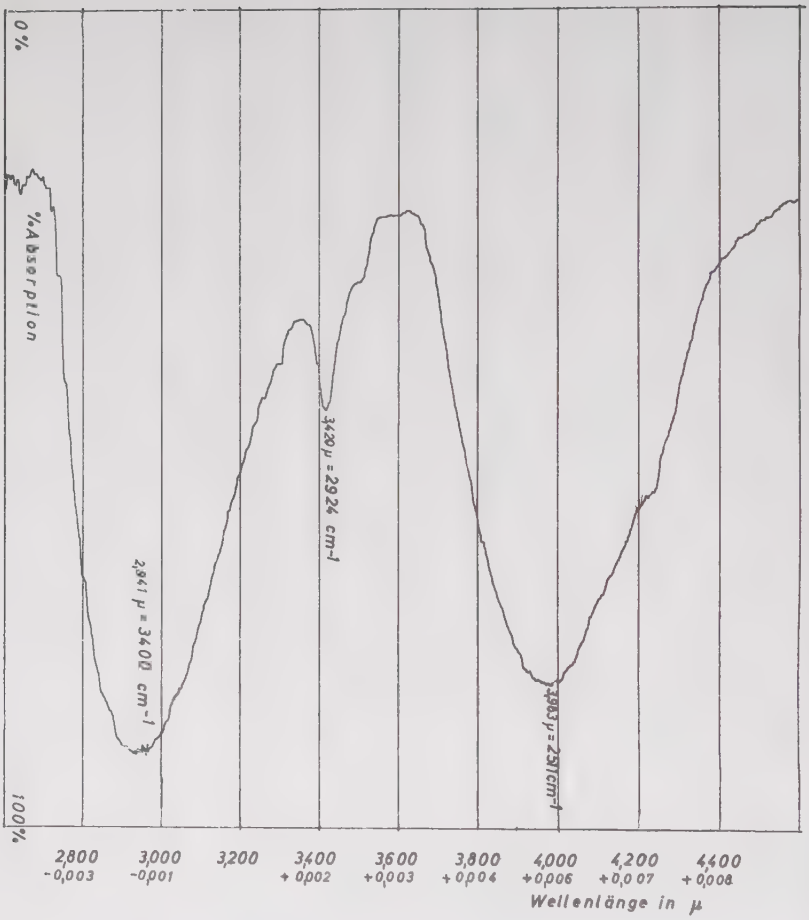


Abb. 25f Mg-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

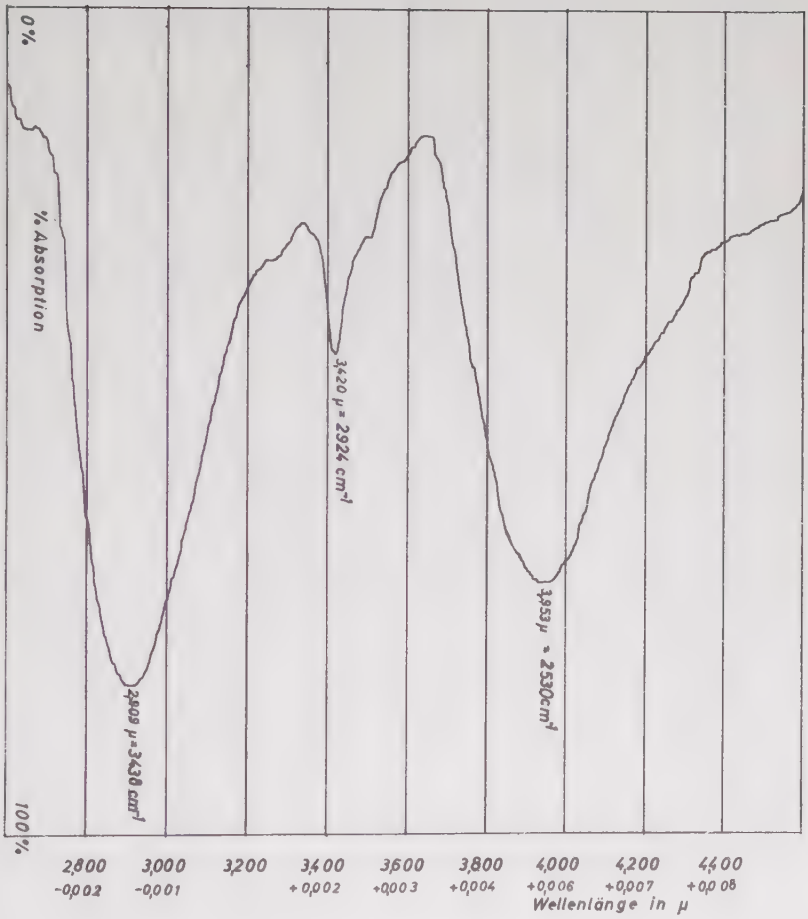


Abb.25g Ca-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

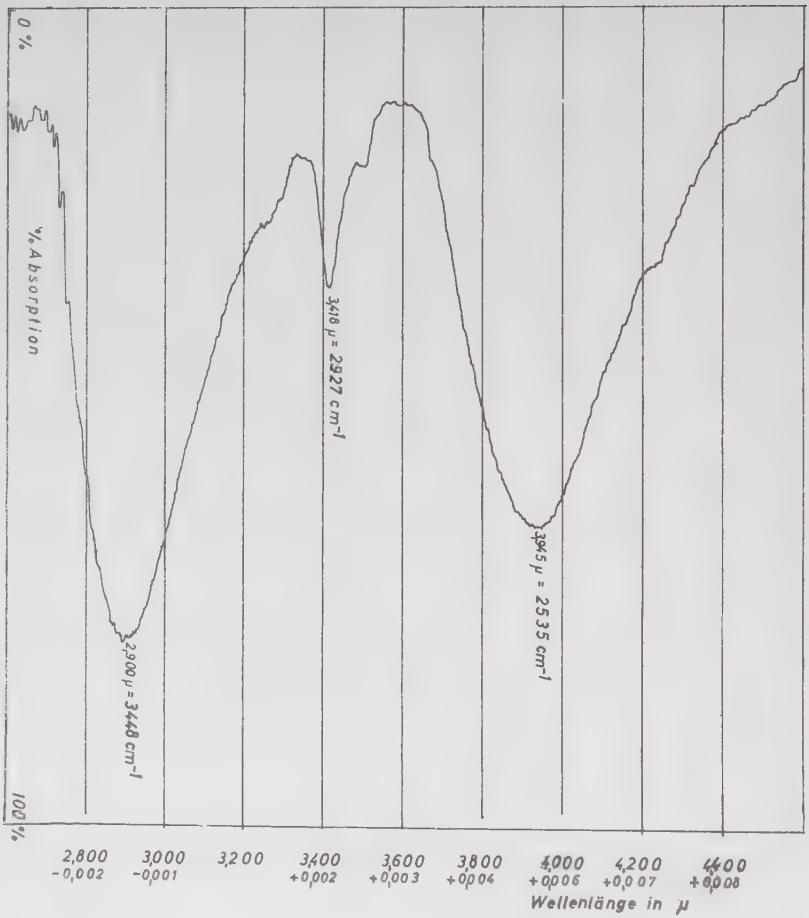


Abb. 25h Ba-Form, D_2O - H_2O, (LiF-Prisma)

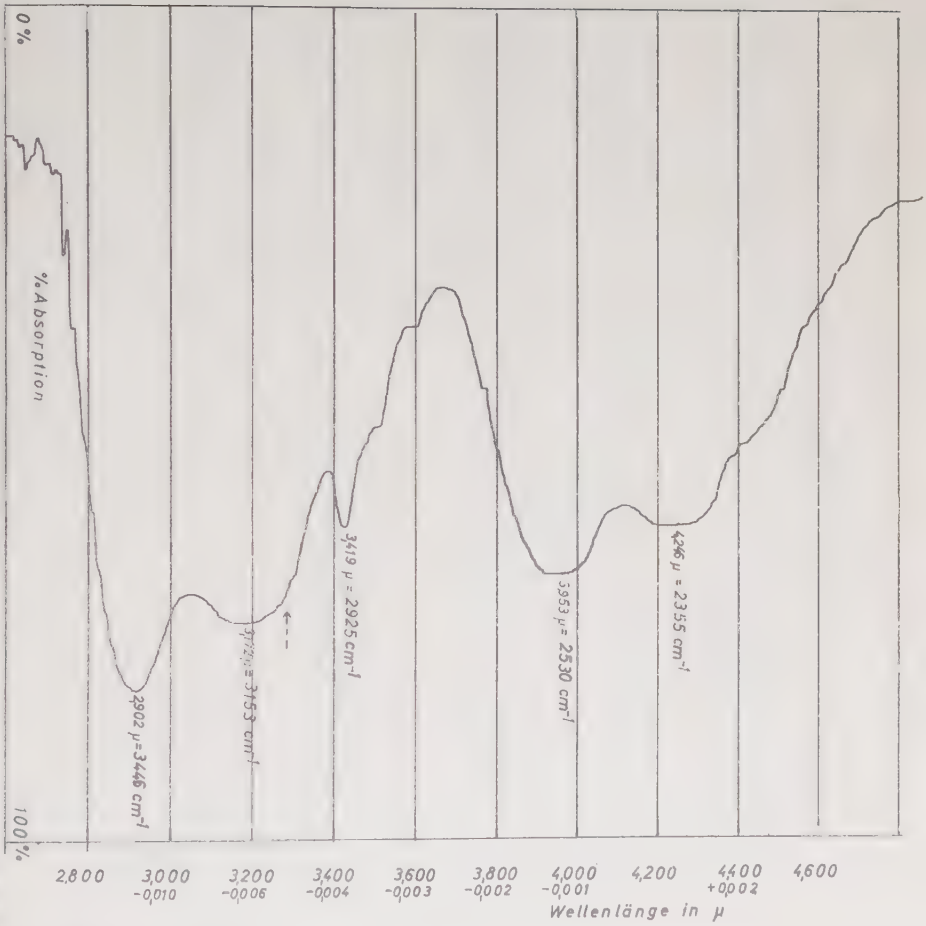


Abb. 25 i Ammonium-Form, teildeuteriert, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

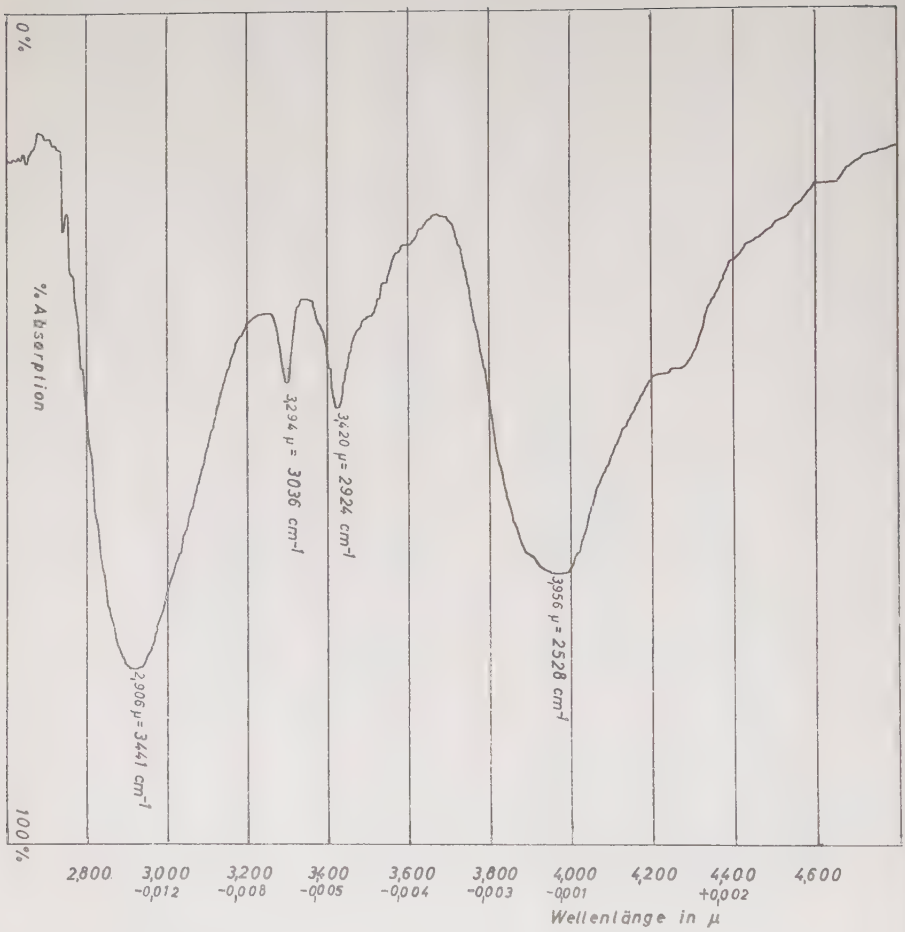


Abb. 25k $(CH_3)_4N$ Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

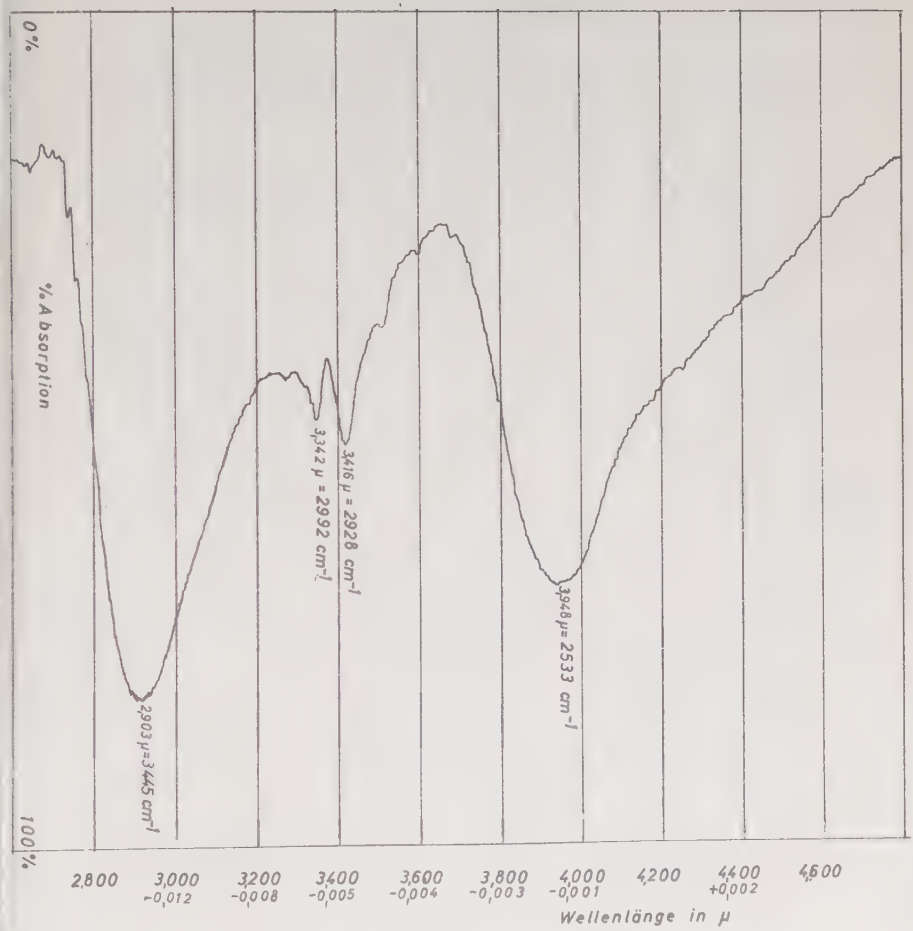


Abb. 251 $(C_2H_5)_4N$-Form, D_2O-H_2O, (LiF-Prisma)

Tabelle 4a Ergänzung zu Abb. 26a

Feuchtigkeit		in Abb.	Extinktion $\ln \frac{I}{I_0}$ ungefähr				
eingestellt mit x)	H_2O-Dampfdruck $\frac{p}{p_o}$ xx)	Kurve	Bande bei ungef. 3460 cm^{-1}	Bande bei ungef. 3050 cm^{-1}	CH_2 Bande bei 2924 cm^{-1}	Interferenz um 2200 cm^{-1}	Untergrund bei 1950 cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8
NaCl	0,7500	1	1,14		0,27	0,088	0,024
$SrCl_2$	0,7083		1,10		0,28	0,088	0,030
H_2SO_4 36,0 Gew.%	0,650	3	1,075		0,29	0,087	0,027
NaBr	0,5770		1,035	0,21	0,28	0,090	0,025
$Mg(NO_3)_2$	0,5286	5	0,97	0,205	0,28	0,092	0,023
$LiNO_2$	0,4706		0,90	0,20	0,29	0,095	0,023
K_2CO_3	0,4276	7	0,85	0,185	0,27	0,083	0,010
$MgCl_2$	0,3300	8	0,77	0,185	0,28	0,093	0,020
H_2SO_4 53,9 Gew.%	0,255		0,71	0,185	0,28	0,088	0,018
KCH_3COO	0,225	10	0,68	0,19	0,28	0,084	0,013
H_2SO_4 60,5 Gew.%	0,155		0,61	0,195	0,29	0,090	0,014
LiCl	0,1110	12	0,55	0,19	0,29	0,084	0,007
NOH	0,0700	13	0,487	0,195	0,29	0,082	0,003
H_2SO_4 72,5 Gew.%	0,030	14	0,390	0,202	0,29	0,083	0,004
1 Tag getrocknet xxx)		15	0,240	0,202	0,29	0,094	0,010
3 Tage getrocknet xxx)			0,228	0,207	0,29	0,097	0,013
5 Tage getrocknet xxx)		17	0,225	0,205	0,29	0,097	0,013
$MgCl_2$	D_2O 0,3300	D	-	0,168	0,27		0,042

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

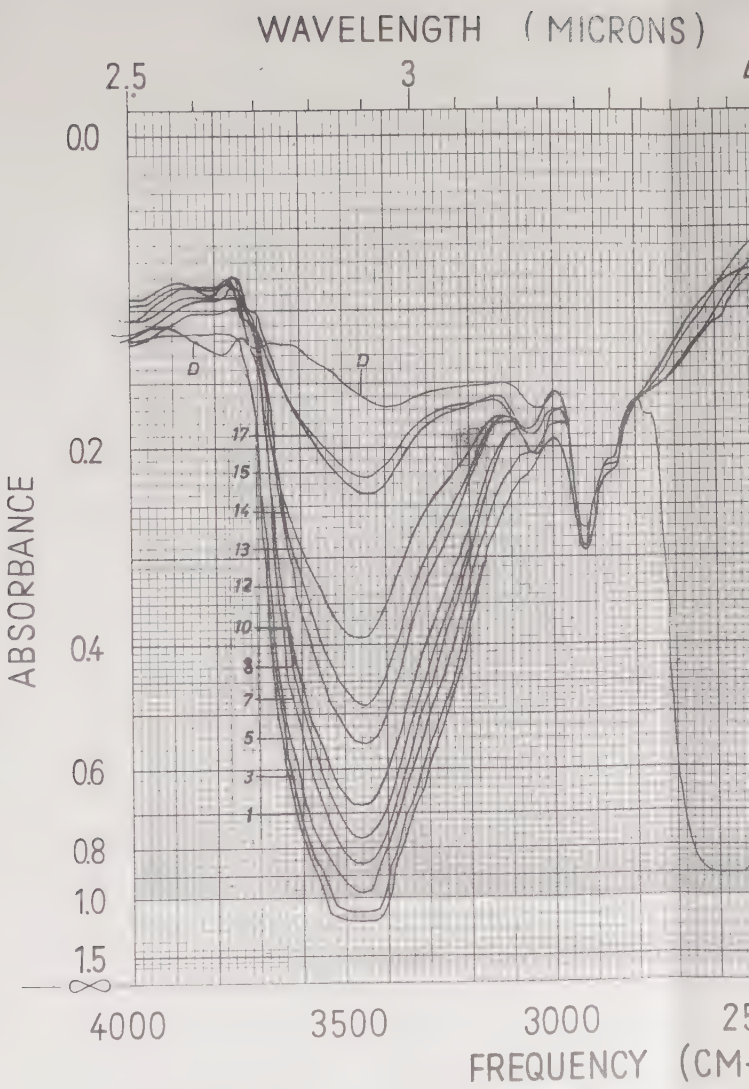


Abb. 26 a Na-Form, verschiedene Feuchtigkeiten d

OH-Valenzschwingungsbereic

Tabelle 4b Ergänzung zu Abb. 26b und zu Abb. 26c

Feuchtigkeit H_2O-Dämpfdruck $\frac{p}{p_o}$ x) xx)	in Abb. Kurve	Extinktion $\ln \frac{I}{I_o}$ ungefähr					
		Bande bei ungef. 1635 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1450 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1350 cm^{-1}	bei 1325 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1190 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1127 cm^{-1}
2	3	9	10	11	12	13	14
0,750	1	0,37	0,142	0,049	0,038	1,50	0,88
0,7083		0,36	0,147	0,051	0,039	1,48	0,88
0,650	3	0,35	0,150	0,053	0,038	1,50	0,92
0,5770		0,335	0,143	0,047	0,035	1,48	0,90
0,5286	5	0,32	0,145	0,049	0,035	1,45	0,90
0,4706		0,315	0,148	0,047	0,035	1,50	0,91
0,4276	7	0,29	0,130	0,034	0,019	1,45	0,86
0,3300	8	0,28	0,137	0,039	0,025	1,48	0,88
0,255		0,265	0,135	0,038	0,025	1,45	0,88
0,225	10	0,255	0,130	0,037	0,022	1,47	0,88
0,155		0,240	0,138	0,034	0,022	1,39	0,85
0,1110	12	0,220	0,130	0,026	0,014	1,20	0,81
0,0700	13	0,198	0,135	0,024	0,010	1,11	0,78
0,030	14	0,170	0,135	0,027	0,014	1,04	0,73
1 Tag xxx)	15	0,123	0,134	0,032	0,022	0,84	0,64
3 Tage xxx)		0,122	0,138	0,038	0,028	0,80	0,62
5 Tage xxx)	17	0,116	0,133	0,033	0,020	0,80	0,62
D_2O 0,3300	D	-	0,145	0,045	0,030	1,20	0,84

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

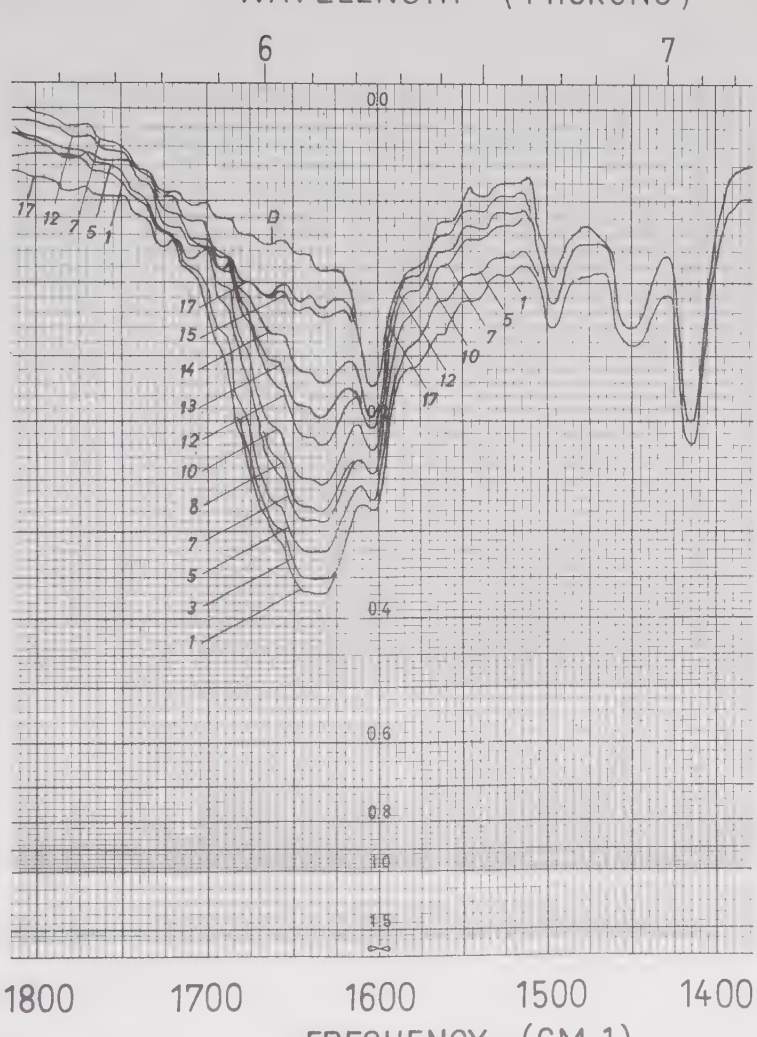


Abb.26b Na-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe; H_2O-Deformationsschwingungsbereich

Tabelle 4c Ergänzung zu Abb. 26c

Feuchtigkeit H_2O-Dampfdruck $\frac{p}{p_o}$ x) xx)	in Abb. Kurve	Extinktion $\ln \frac{I}{I_o}$ ungefähr bei ungef. 1060 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1038 cm^{-1}	bei ungef. 1020 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1008 cm^{-1}	bei 900 cm^{-1}	bei ungef. 740 cm^{-1}	Bande bei ungef. 670 cm^{-1}
2	3	15	16	17	18	19	20	21
0,750	1	0,14	0,89	0,205	0,71	0,095	0,172	0,52
0,7083		0,14	0,90	0,21		0,10	0,17	0,525
0,650	3	0,14	0,92	0,20	0,69	0,09	0,158	0,555
0,5770		0,137	0,89	0,20	xxxx)	0,09	0,14	0,53
0,5286		0,135	0,89	0,195	0,65	0,09	0,135	0,53
0,4706		0,132	0,91	0,19		0,085	0,12	0,54
0,4276	7	0,112	0,87			0,062	0,093	0,485
0,3300		0,115	0,88	0,17	0,70	0,06	0,078	0,49
o,255		0,115	0,88	0,165	0,70	0,062	0,078	0,505
0,225	10	0,112	0,88	0,162		0,056	0,066	0,50
0,155		0,112	0,84	0,163	0,67	0,06	0,059	0,49
0,1110	12	0,105	0,80	0,153	0,61	0,05	0,042	0,47
0,0700	13	0,104	0,78	0,143	0,61	0,04	0,019	0,433
0,030	14	0,102	0,76	0,143	0,58	0,042	0,018	0,415
1 Tag xxx)		0,107	0,65	0,15	0,49	0,045	0,0	0,375
3 Tage xxx)		0,113	0,64	0,157	0,52	0,057	0,07	0,370
5 Tage xxx)	17	0,107	0,63	0,15	0,51	0,045		0,360
D_2O 0,3300	D	0,13	0,83	0,185	0,72	0,075	0,022	0,445

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

xxxx) Durch die Einschaltung des Streulichtfilters waren diese Werte bisweilen unbrauchbar und sind deshalb nicht angegeben.

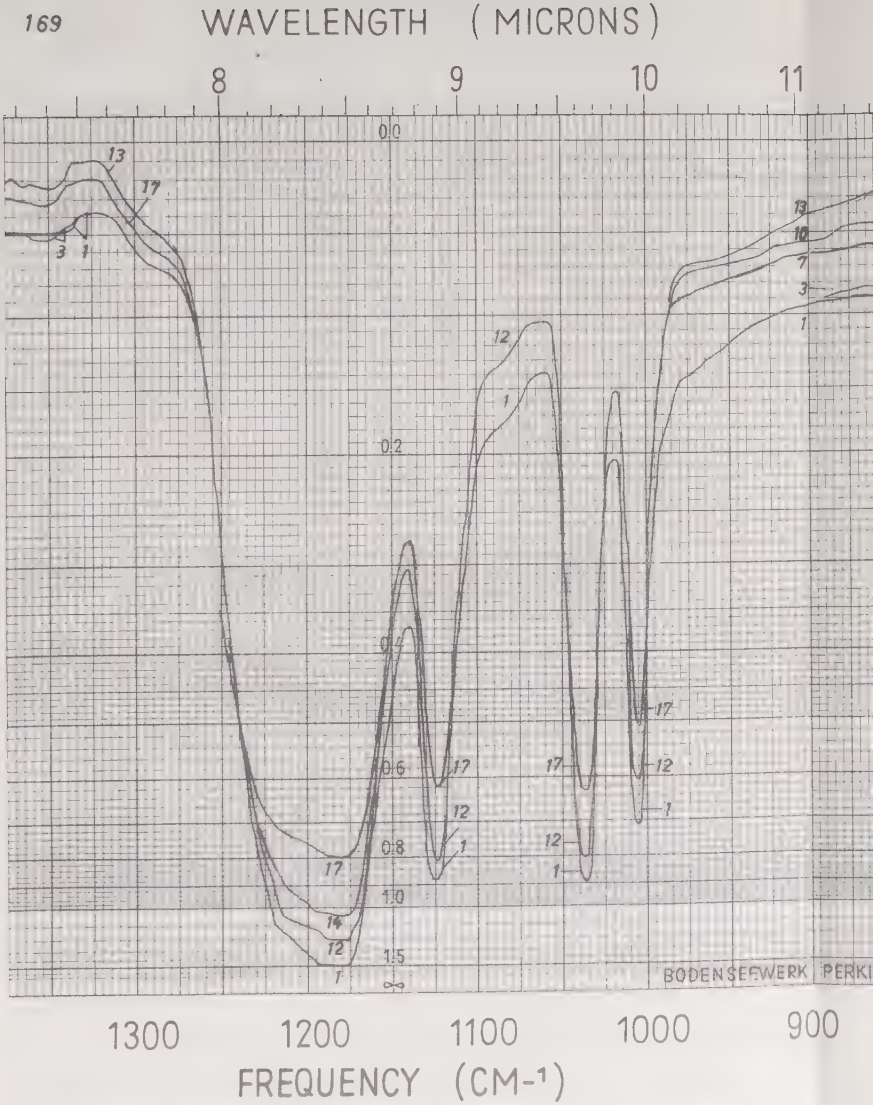


Abb.26c Na-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe, Bereich 1275 - 650 cm^{-1}

Tabelle 5a Ergänzung zu Abb. 27a

Feuchtigkeit		in Abb.	Extinktion $\ln \frac{I}{I_o}$ ungefähr				
eingestellt mit x)	H_2O-Dämpfdruck $\frac{p}{p_o}$ xx)	Kurve	Bande bei ungef. 3385 cm^{-1}	Bande bei ungef. 3210 cm^{-1}	Bande bei ungef. 3050 cm^{-1}	CH_2 Bande bei 2924 cm^{-1}	Interferenz um 2200 cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8
$BaCl_2$	0,9019	1	1,04			0,66	0,34
H_2SO_4 33,8 Gew%	0,838	2	0,94	0,88	0,70	0,65	0,33
KBr	0,8071		0,90	0,85	0,69	0,64	0,32
NaCl	0,7500		0,88	0,82	0,68	0,64	0,33
$SrCl_2$	0,7083	5	0,83	0,77	0,656	0,64	0,315
H_2SO_4 36,3 Gew.%	0,645		0,76	0,74	0,66	0,62	0,31
NaBr	0,5770		0,72	0,71	0,63	0,615	0,31
$Mg(NO_3)_2$	0,5286	8	0,70	0,70	0,62	0,61	0,30
$LiNO_2$	0,4706		0,645	0,66	0,62	0,60	0,295
K_2CO_3	0,4276	10	0,615	0,65	0,65	0,59	0,295
$MgCl_2$	0,3300	11	0,52	0,60	0,595	0,57	0,295
KCH_3COO	0,225	12	0,46	0,55	0,54	0,56	0,275
H_2SO_4 60,0 Gew.%	0,163		0,41	0,53	0,525	0,54	0,26
LiCl	0,1110	14	0,375	0,51	0,51	0,53	0,26
NOH	0,0700	15	0,310	0,46	0,47	0,51	0,235
H_2SO_4 73,35 Gew.%	0,025	16	0,23	0,40	0,415	0,46	0,208
1 Tag getrocknet xxx)			0,145	0,335	0,355	0,415	0,180
3 Tage getrocknet xxx)		18	0,150	0,33	0,36	0,415	0,175
5 Tage getrocknet xxx)			0,144	0,33	0,345	0,41	0,170
$MgCl_2$	D_2O 0,3300	D	-	-	0,063	0,16	0,315

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25° C getrocknet.

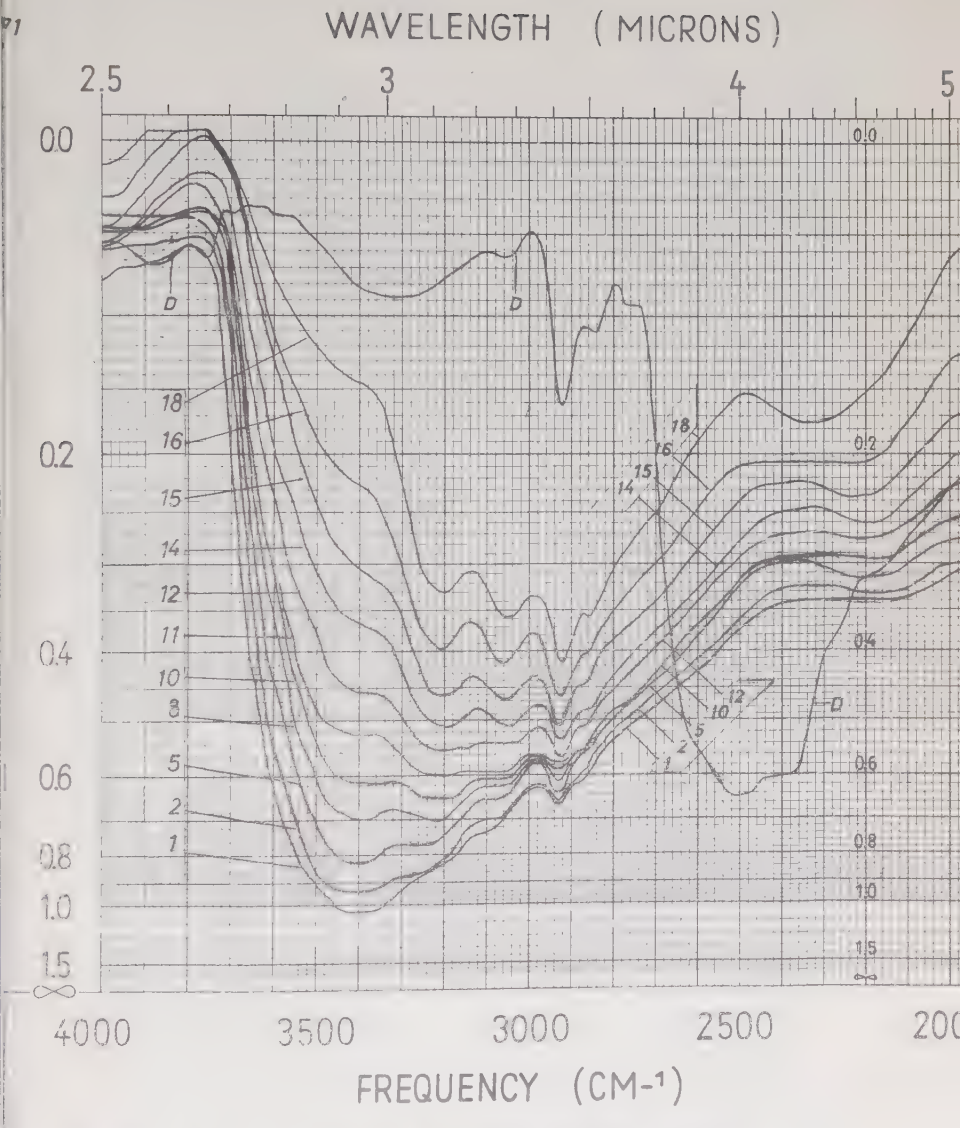


Abb. 27a H-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe; 10% vernetzt OH-Valenzschwingungsbereich

Tabelle 5b Ergänzung zu Abb. 27b und zu Abb. 27c

Feuchtigkeit H_2O-Dampfdruck $\frac{p}{p_o}$ x) xx)	in Abb. Kurve	Extinktion $\ln \frac{I}{I_o}$ ungefähr				
		Untergrund bei 1950 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1675 cm^{-1}	bei 1520 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1450 cm^{-1}	bei 1385 cm^{-1}
2	3	9	10	11	12	13
0,9019	1	0,303	0,502	0,275	0,375	0,280
0,838	2	0,300	0,495	0,265	0,38	0,275
0,8071		0,291	0,480	0,255	0,375	0,272
0,7500	4	0,294	0,475	0,255	0,39	0,270
0,7083		0,271	0,455	0,24	0,39	0,254
0,645	6	0,267	0,445	0,235	0,39	0,250
0,5770	7	0,261	0,44	0,235	0,39	0,250
0,5286	8	0,259	0,43	0,225	0,39	0,245
0,4706		0,242	0,41	0,22	0,38	0,235
0,4276	10	0,248	0,40	0,218	0,38	0,240
0,3300	11	0,227	0,375	0,207	0,37	0,230
0,225	12	0,218	0,355	0,195	0,373	0,220
0,163	13	0,198	0,325	0,175	0,358	0,200
0,1110	14	0,188	0,32	0,18	0,355	0,200
0,0700	15	0,162	0,288	0,155	0,335	0,185
0,025	16	0,120	0,242	0,130	0,310	0,180
1 Tag xxx)	17	0,062	0,17	0,10	0,271	0,167
3 Tage xxx)	18	0,047	0,162	0,09	0,269	0,130
5 Tage xxx)	19	0,045	0,155	0,09	0,264	0,127
D_2O 0,3300	D	0,21	-	0,167	0,247	0,192

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

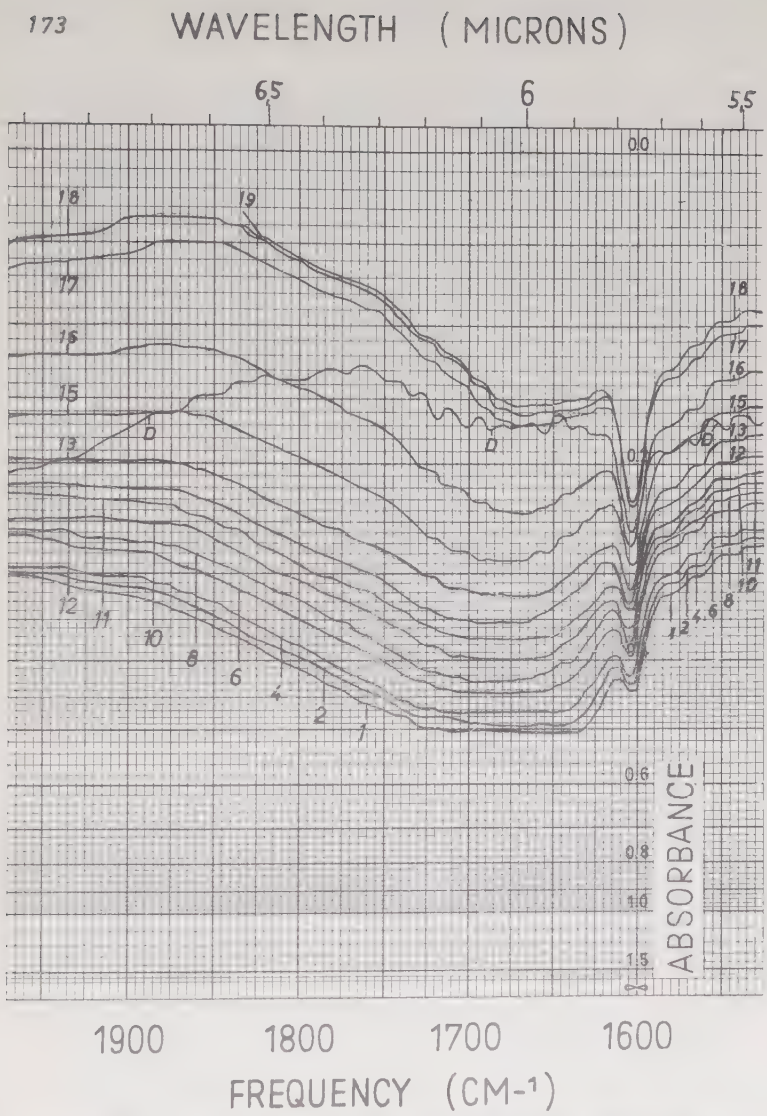


Abb. 27b H-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe; 10% vernetzt H_2O-Deformationsschwingungsbereich

Tabelle 5c Ergänzung zu Abb. 27c und zu Abb. 27d

Feuchtigkeit H_2O-Dämpfdruck $\frac{p}{p_o}$ x) xx)	in Abb. Kurve	Extinktion $\ln \frac{I}{I_o}$ ungefähr						
		Bande bei ungef. 1350 cm^{-1}	bei 1310 cm^{-1}	bei ungef. 1172 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1124 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1093 cm^{-1}	bei 1050 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1033 cm^{-1}
2	3	14	15	16	17	18	19	20
0,9019	1	0,285	0,282	1,16	1,27		0,46	0,90
0,838	2	0,280	0,274	1,17	1,26		0,46	0,90
0,8071		0,275	0,268	1,15	1,23		0,46	0,88
0,7500	4	0,271	0,263	1,14	1,23		0,455	0,90
0,7083		0,261	0,245	1,11	1,21		0,425	0,88
0,645	6	0,255	0,243	1,10	1,18		0,435	0,85
0,5770	7	0,253	0,240	1,10	1,18		0,430	0,82
0,5286	8	0,25	0,232	1,09	1,16		0,430	0,82
0,4706	9	0,243	0,232	1,01	1,10		0,43	0,78
0,4276	10	0,240	0,225	0,96	1,11		0,43	0,77
0,3300	11	0,228	0,222	0,88	0,95		0,425	0,70
0,225	12	0,232	0,213	0,85	0,92		0,40	0,66
0,163	13	0,23	0,215	0,80	0,86		0,38	0,60
0,1110	14	0,24	0,21	0,77	0,84		0,375	0,59
0,0700	15	0,24	0,2	0,72	0,76	0,51	0,34	0,53
0,025	16	0,27	0,21	0,67	0,62	0,42	0,295	0,42
1 Tag xxx)	17	0,302	0,21	0,61	0,45	0,32	0,215	0,29
3 Tage xxx)	18	0,315	0,215	0,63	0,45	0,32	0,21	0,28
5 Tage xxx)	19	0,31	0,21	0,61	0,42	0,31	0,20	0,27
D_2O 0,3300	D	0,205	0,21	1,1	0,92		0,279	0,84

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

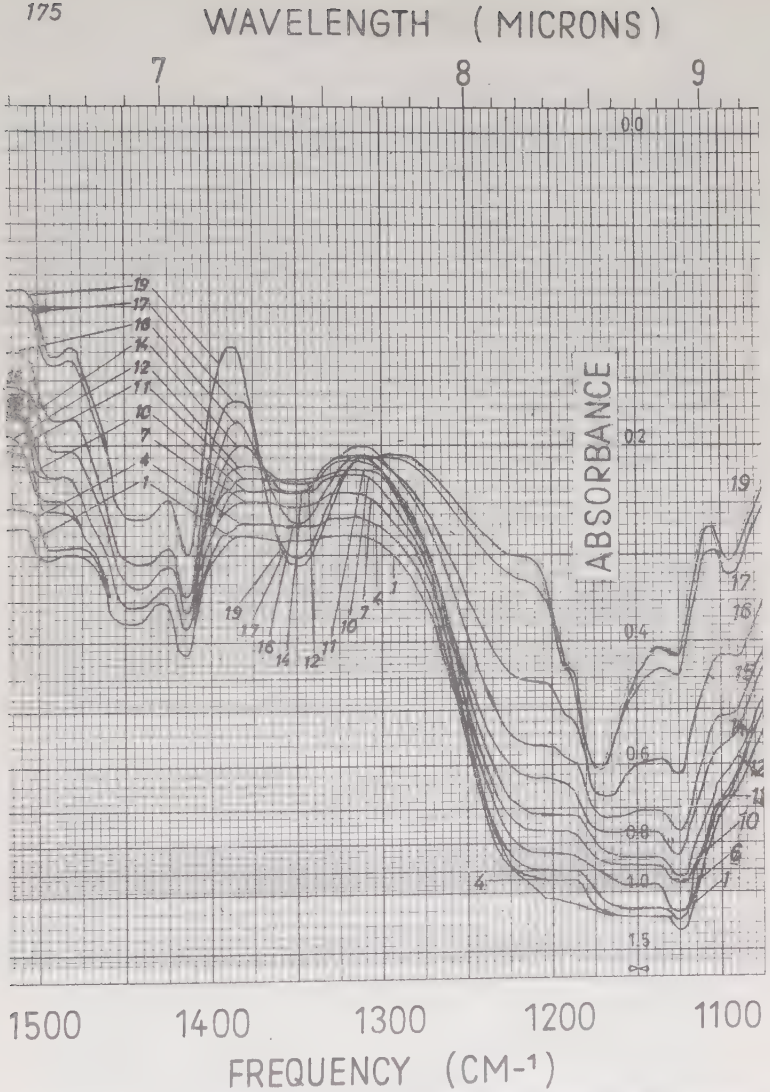


Abb.27c H-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe; 10 % vernetzt Bereich 1525 – 1050 cm^{-1}

Tabelle 5d Ergänzung zu Abb. 27d

Feuchtigkeit H_2O-Dämpfdruck $\frac{p}{p_o}$ x) xx)	in Abb. Kurve	Extinktion ln $\frac{I}{I_o}$ ungefähr						
		bei 1018 cm^{-1}	Bande bei ungef. 1003 cm^{-1}	bei 950 cm^{-1}	Bande bei ungef. 895 cm^{-1}	bei 850 cm^{-1}	bei 725 cm^{-1}	Bande bei ungef. 666 cm^{-1}
2	3	21	22	23	24	25	26	27
0,9019	1	0,53	0,79	0,325	0,257	0,232	0,187	0,33
0,830	2	0,53	xxxx)	0,34	0,255	0,225	0,17	0,32
0,8071		0,53	0,80	0,335	0,265	0,222	0,170	0,315
0,7500	4	0,53	0,86	0,35	0,265	0,225	0,148	0,29
0,7083		0,50	0,89	0,30	0,255	0,20	0,12	0,305
0,645	6	0,51	0,74	0,325	0,26	0,210	0,128	0,28
0,5770		0,50	0,82	0,31	0,255	0,205	0,11	0,28
0,5286	8	0,50		0,305	0,255	0,207	0,11	0,26
0,4706	9	0,49	0,83	0,325	0,28	0,213	0,10	0,24
0,4276	10	0,49		0,335	0,272	0,222	0,95	0,228
0,3300	11	0,48		0,340	0,305	0,24	0,9	0,20
0,225	12	0,45	0,62	0,30	0,28	0,22	0,50	0,19
0,163		0,41		0,30	0,275	0,216	0,30	0,175
0,1110	14	0,40	0,62	0,280	0,282	0,229	0,35	0,155
0,0700	15	0,355	0,54	0,252	0,29	0,207	0,014	0,137
0,025	16	0,295	0,44	0,218	0,345	0,219		0,10
1 Tag xxx)	17	0,20	0,30	0,123	0,358	0,202		0,035
3 Tage xxx)		0,18	0,28	0,11	0,38	0,200		0,05
5 Tage xxx)	19	0,18	0,275	0,10	0,375	0,201		0,024
D_2O 0,3300	D	0,372	0,73	0,18	0,16	0,155	0,161	0,602

x) Die Einstellung erfolgte mit den gesättigten Lösungen der angegebenen Salze, bzw. mit wäßriger Schwefelsäure der angegebenen Konzentration.

xx) Hierbei ist p der Dampfdruck über der Salzlösung, p_o derjenige über reinem Wasser, jeweils bei 25°C.

xxx) Die Proben wurden über P_2O_5 bei 25°C getrocknet.

xxxx) Durch die Einschaltung des Streulichtfilters waren diese Werte bisweilen unbrauchbar und sind deshalb nicht angegeben.

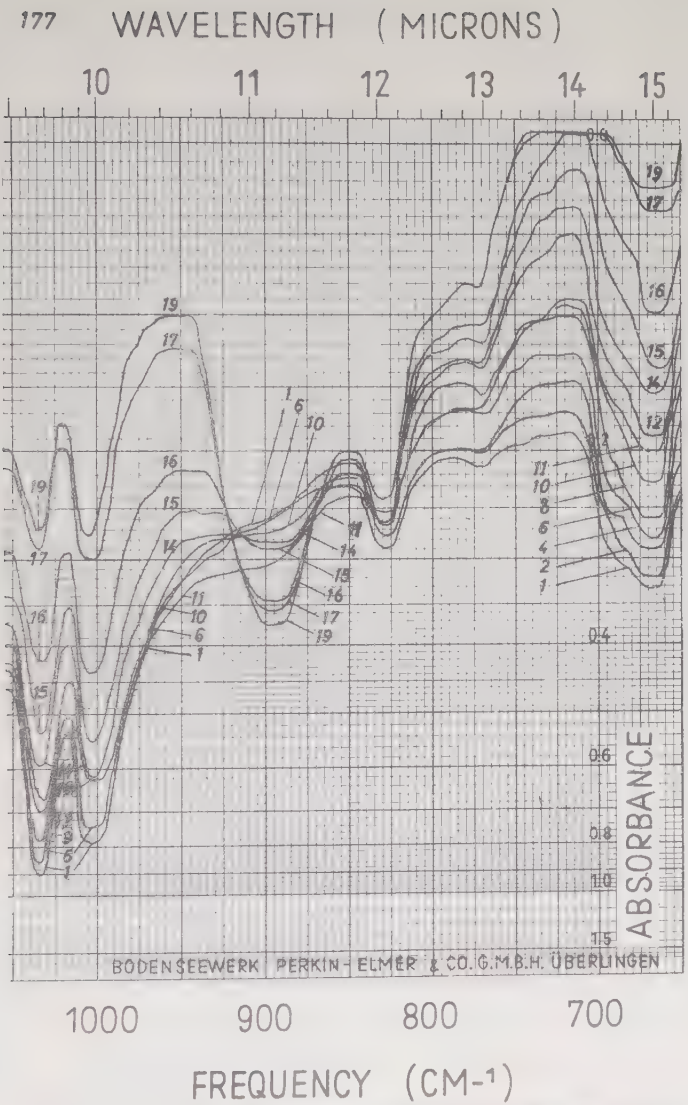


Abb. 27d H-Form, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe; 10 % vernetzt Bereich 1050–650 cm^{-1}

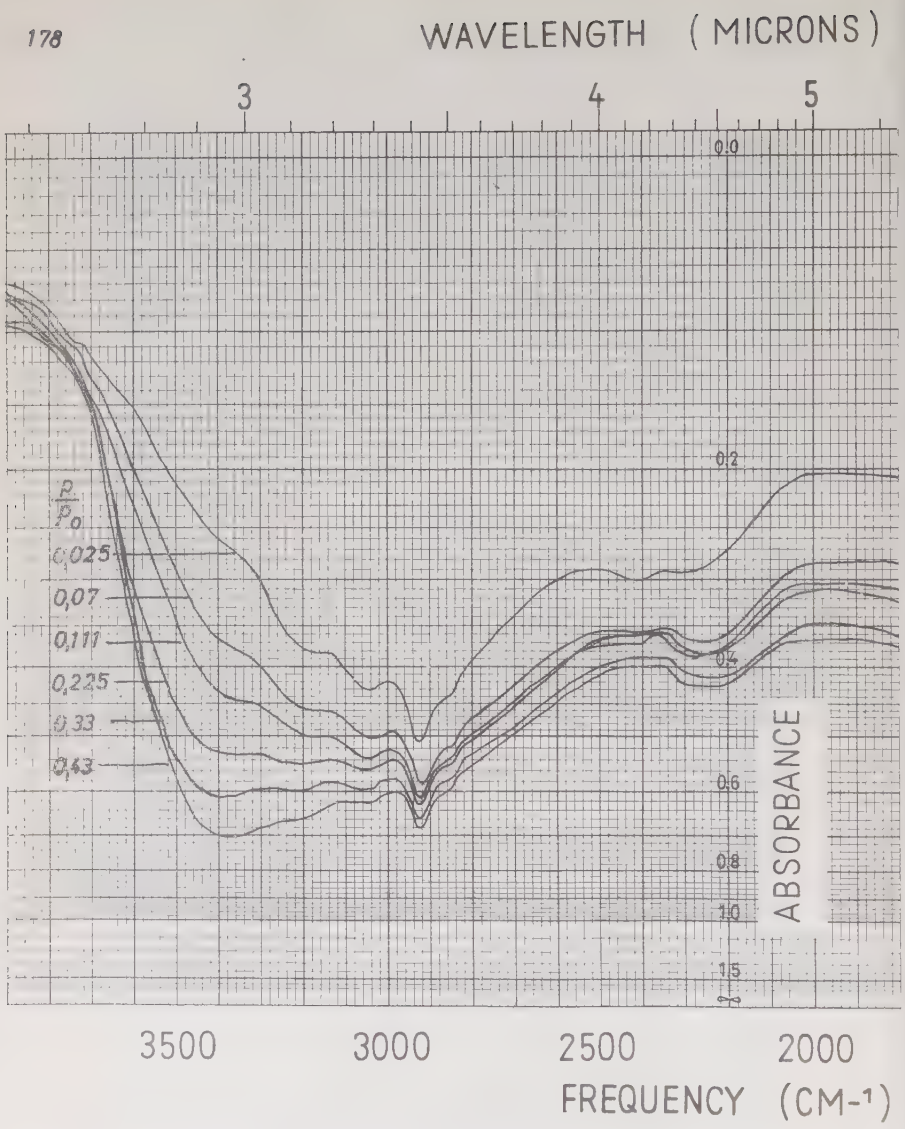


Abb. 28a H - Form, 6 % vernetzt, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe, Bereich 3800 - 1950 cm^{-1}

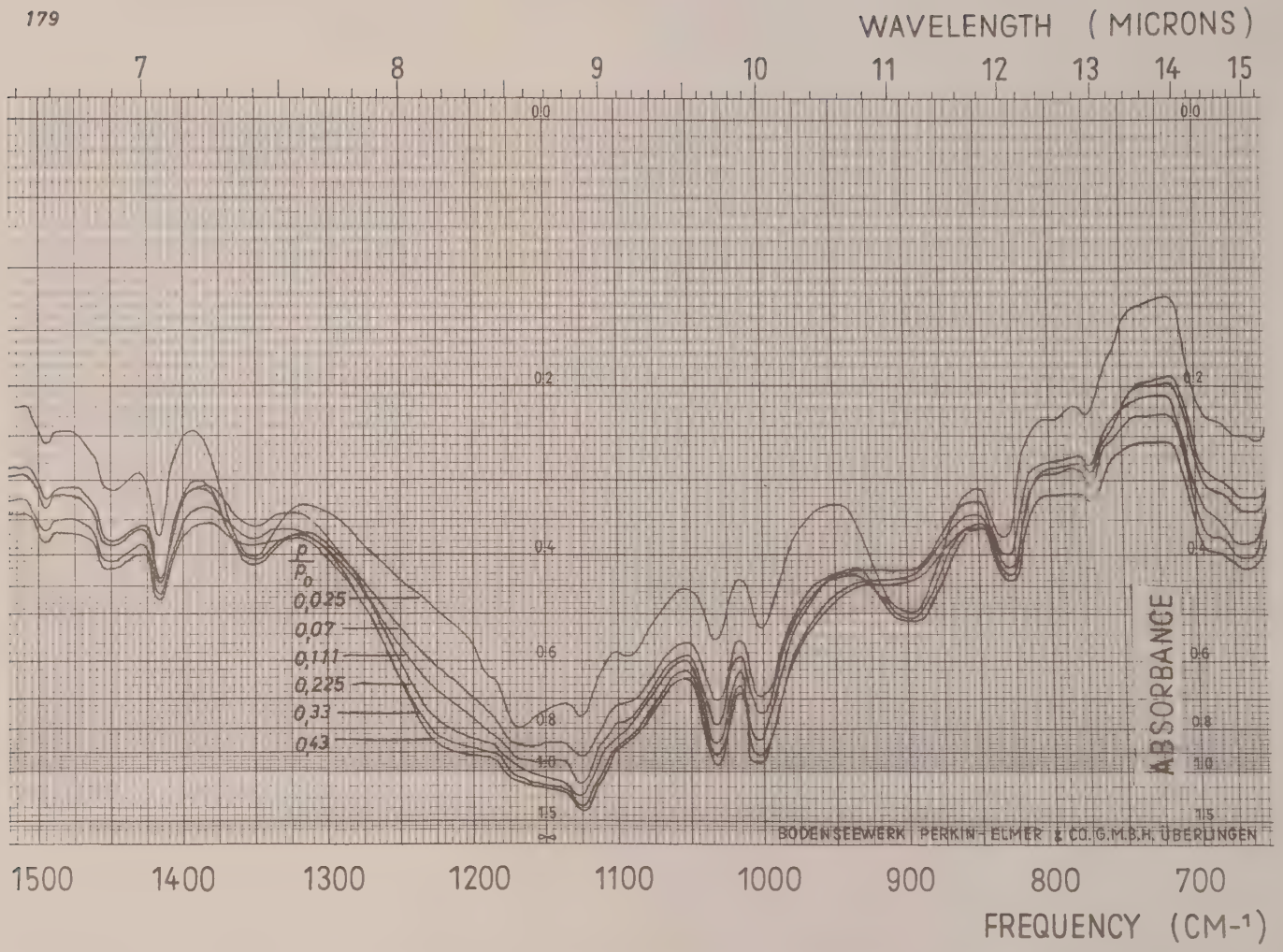


Abb.28bH-Form, 6% vernetzt, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe, Bereich 1500-650 cm^{-1}

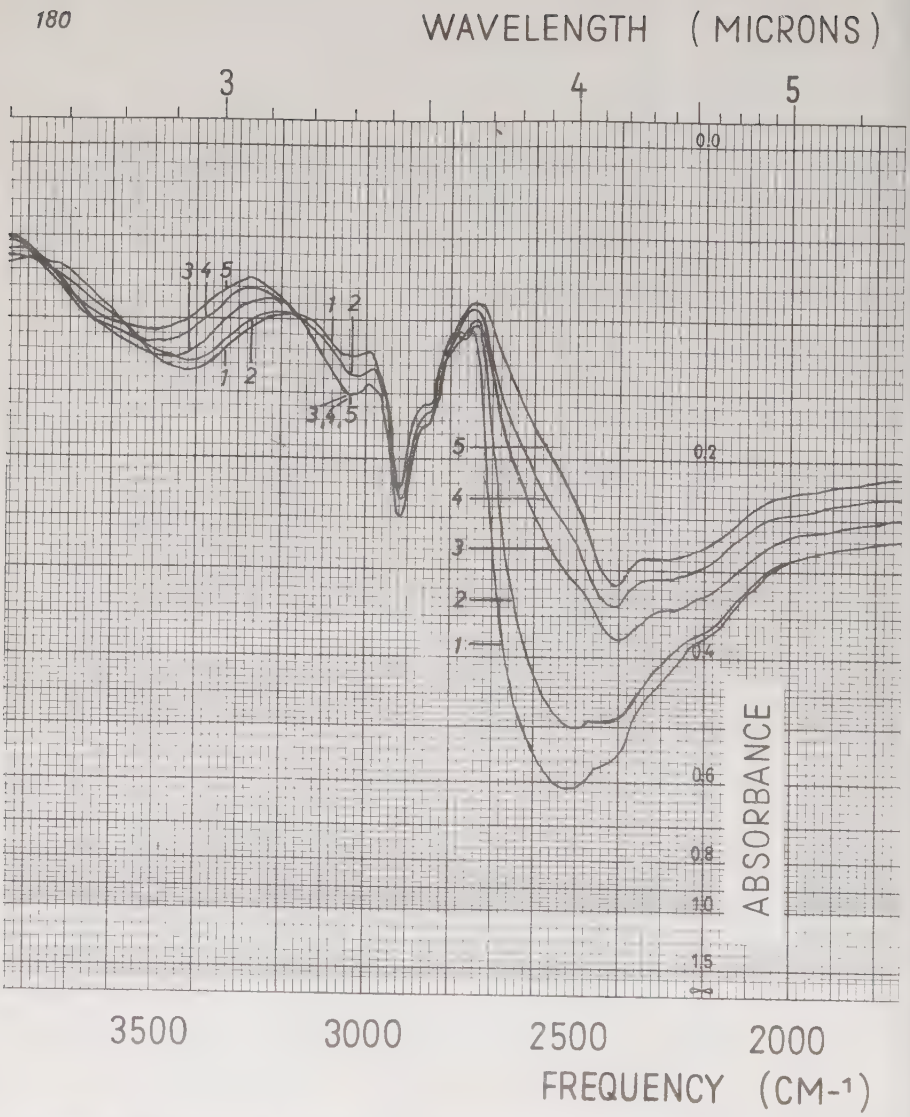


Abb. 29a D-Form, 6% vernetzt, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe Bereich 3800 - 1950 cm^{-1}

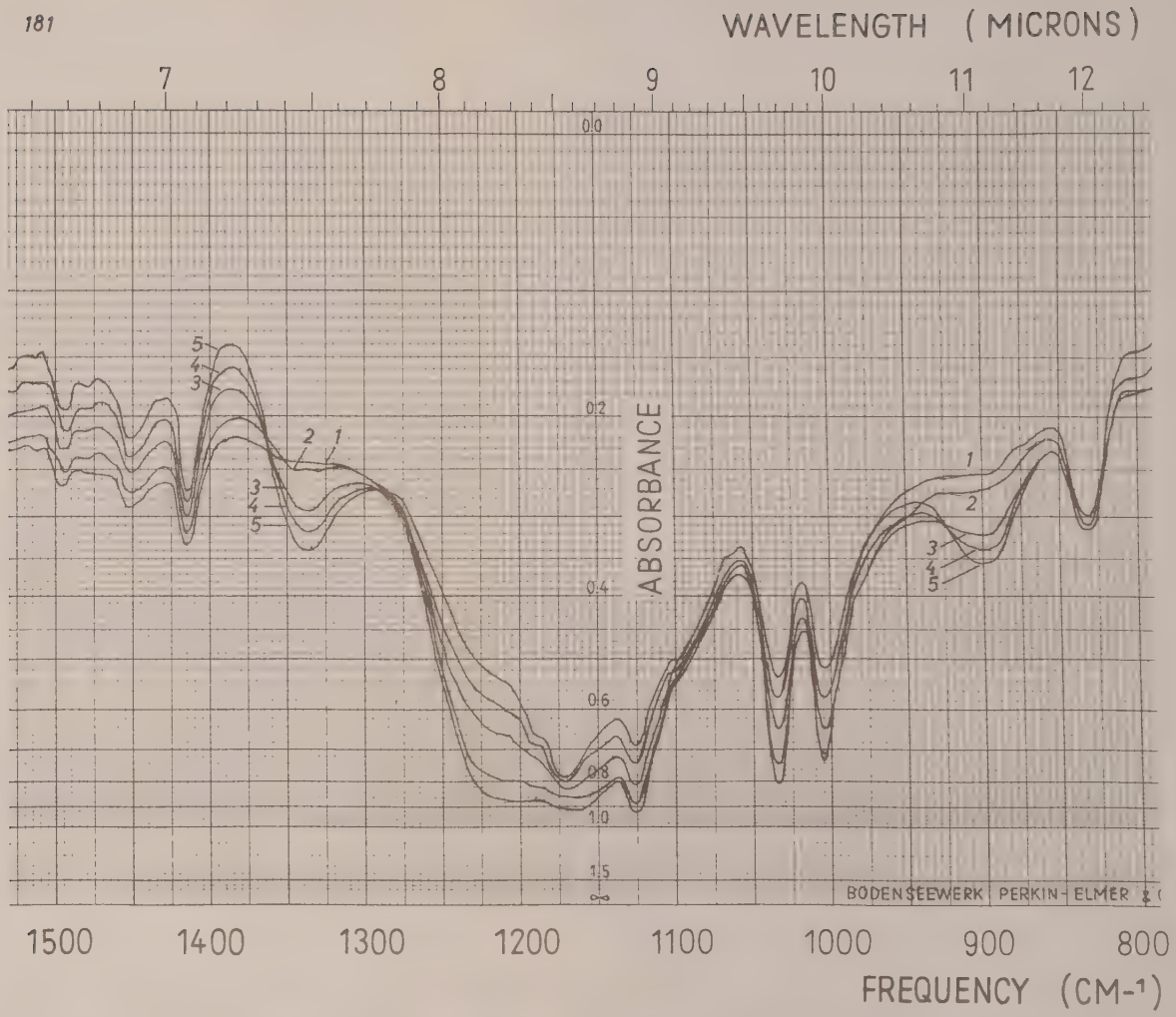


Abb.29b D-Form, 6 % vernetzt, verschiedene Feuchtigkeiten der Probe, Bereich 1500 - 800 cm^{-1}

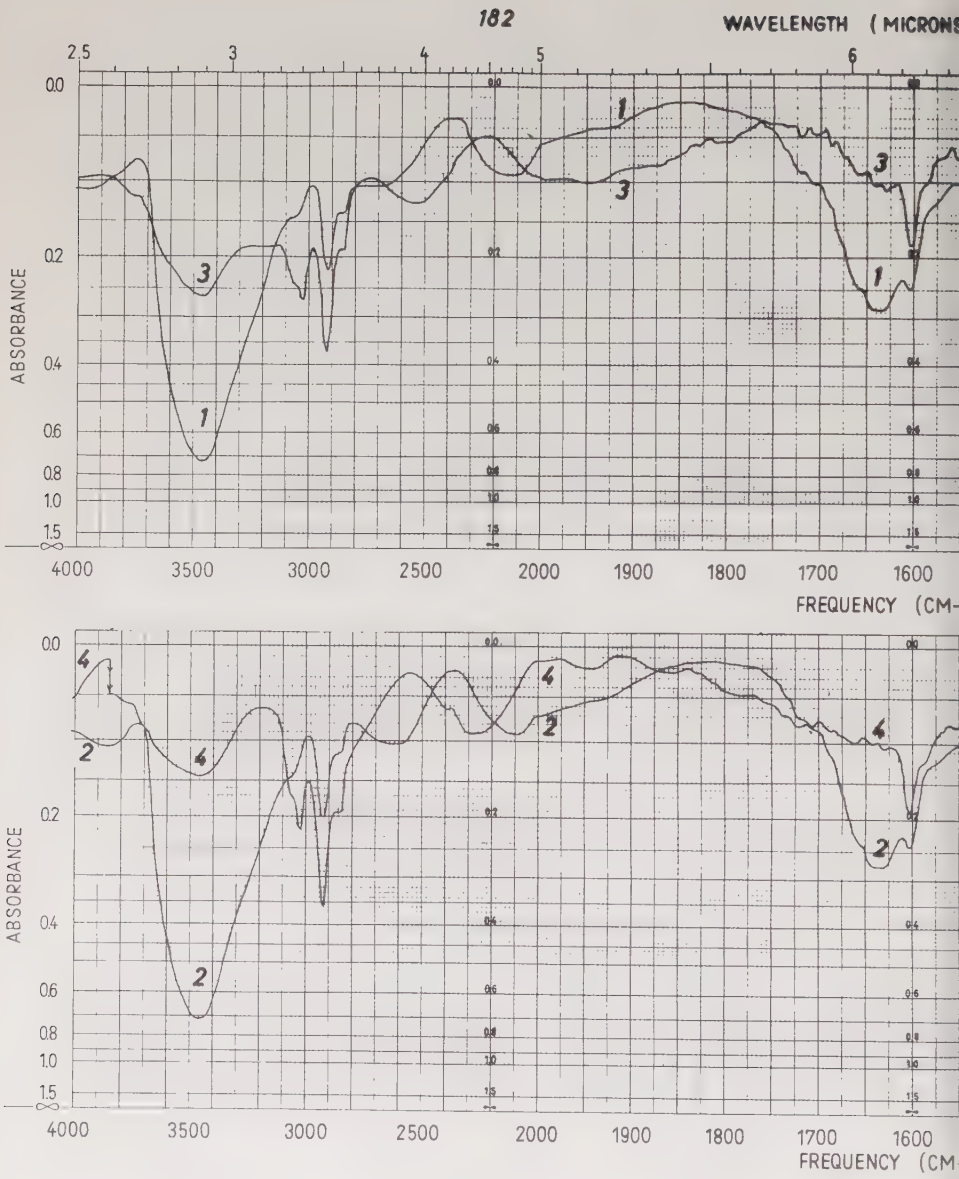
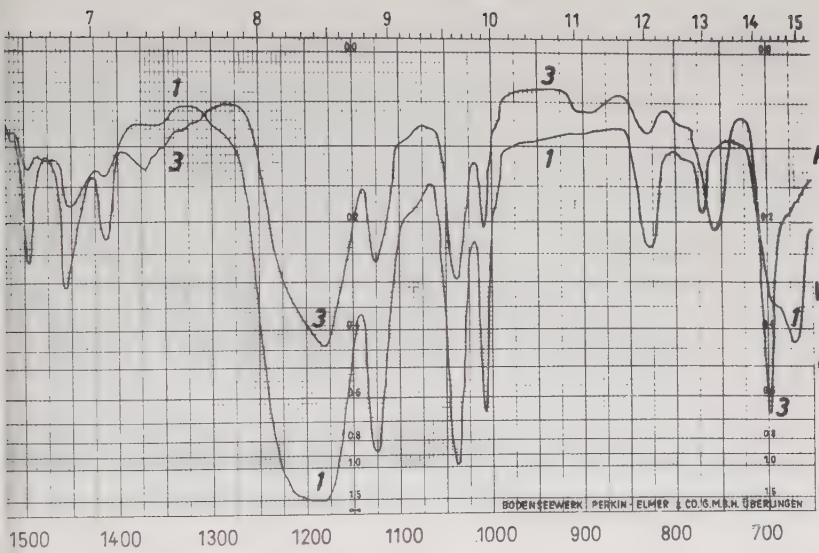


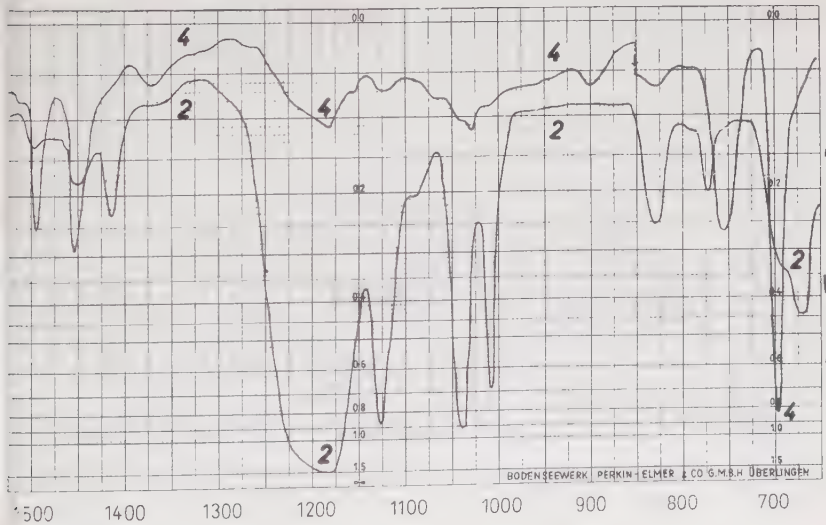
Abb.30 Na-Form; verschieden vernetzte Proben; 33% Luftfeuchtigkeit



a)

Kurve 1, 5% Vernetzung;

Kurve 3, 12% Vernetzung.



b)

Kurve 2, 9% Vernetzung;

Kurve 4, 16% Vernetzung.

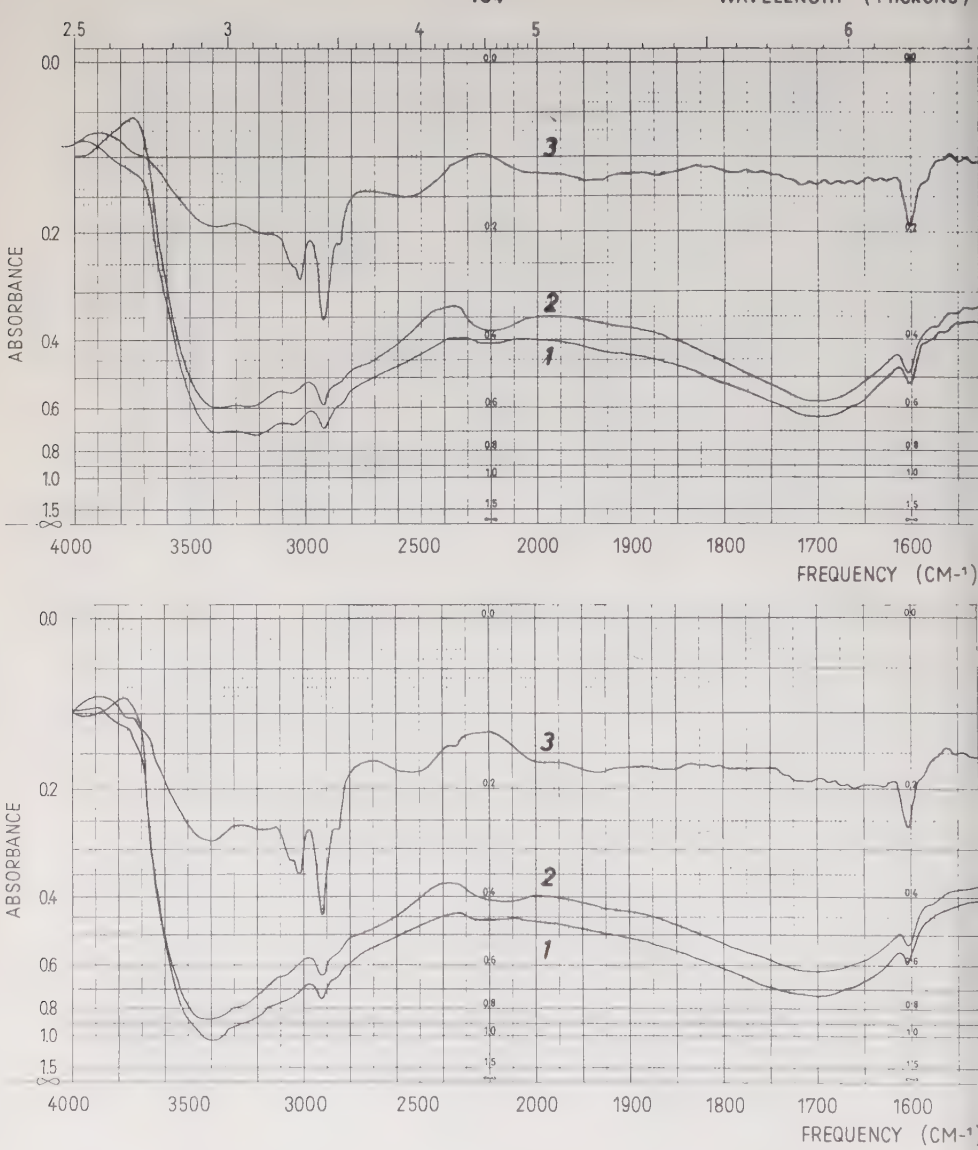
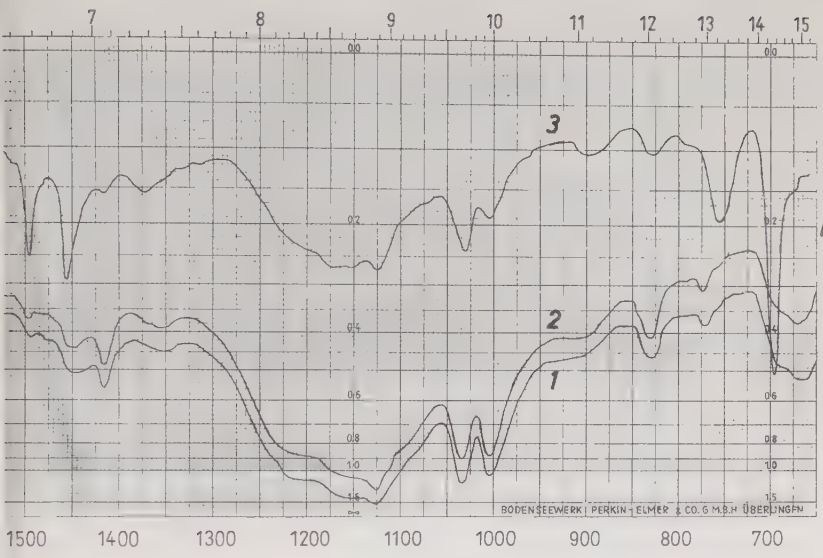
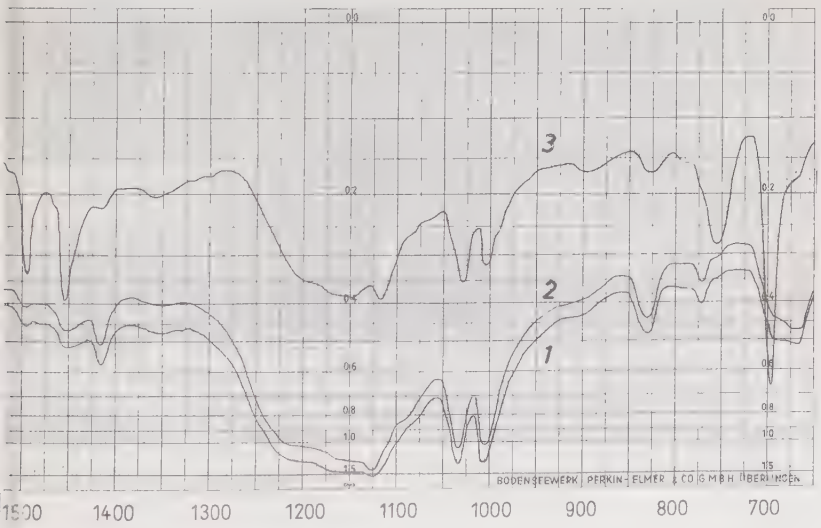


Abb.31 *H-Form; verschieden vernetzte Proben; Kurve 1 Vernetzung 5%*
Kurve 2 Vernetzung 9%
Kurve 3 Vernetzung 12%



a)

33 %
Luft-
Feuchtigkeit



b)

71 %
Luft-
Feuchtigkeit

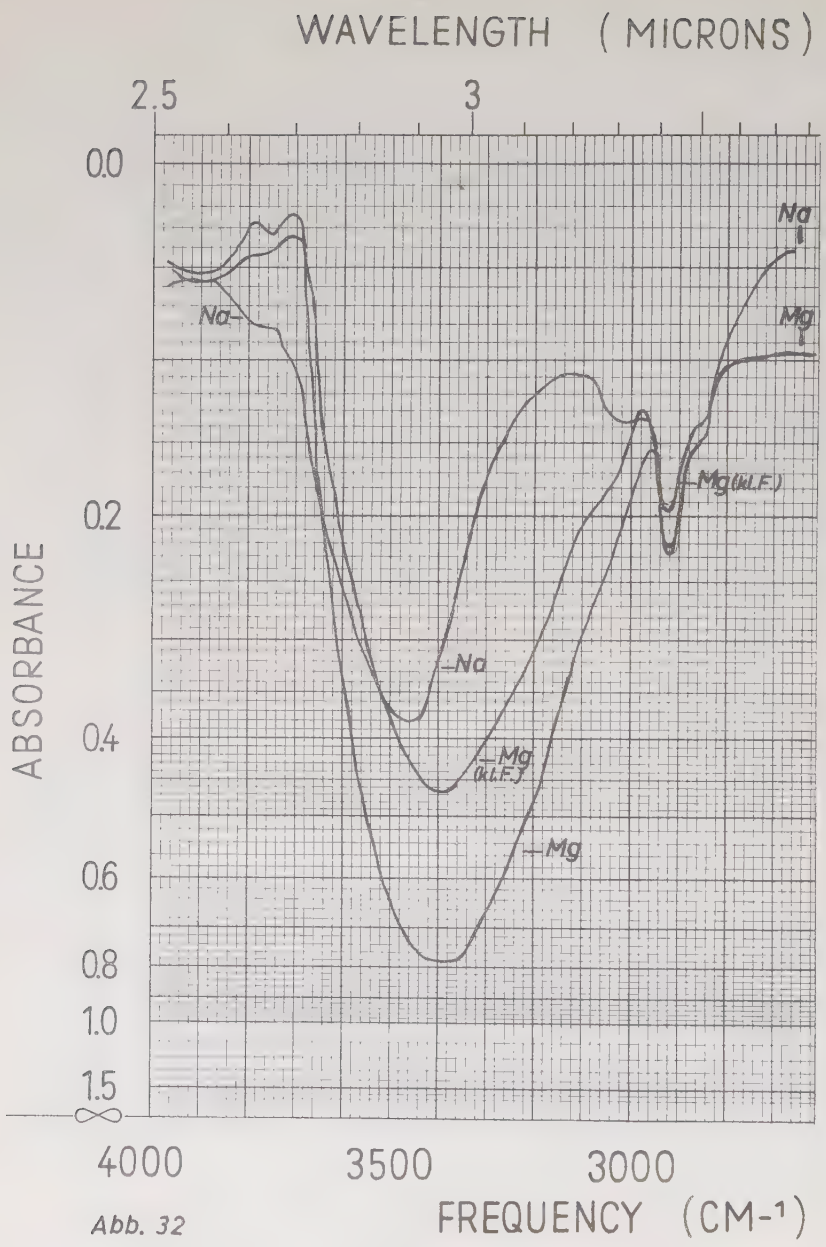


Abb. 32

Na-Form, 7% Luftfeuchtigkeit

Mg-Form, kleine Feuchtigkeit; bei Luftfeuchtigkeit $\ll$ 0,1 %

Tabelle 6

Zuordnung der Banden des Austauschers

Frequenz in cm^{-1} ungefähr		Schwingungsform und schwingende Gruppe
bei H- bzw. D-Form	bei Na-Form	
3600 - 2850	3600 - 3100	In diesem Bereich liegen die OH-Valenzschwingungen (st) des Wassers, der W.Br.Bi. und des Hydronium-Ions. Die Aufspaltung der OH-Bande ist durch die verschiedenen Anlagerungsarten des Wassers bedingt (Kapitel VI, VIII, IX).
Anschliessend starker Untergrund		Verursacht durch Protonen (Kapitel IX, 3)).
2650 - 2100	2650 - 2260	In diesem Bereich liegen die OD-Valenzschwingungen (st) des schweren Wassers, der W.Br.Bi. und des Hydronium-Ions. Die Aufspaltung der OD-Bande ist entweder durch die verschiedenen Anlagerungsarten verursacht (Kapitel VI, VIII, IX) oder es handelt sich um eine Aufspaltung in symmetrische und asymmetrische Schwingungen (Seite 42 und Kapitel VIII, 2), c)).
Anschliessend schwächerer Untergrund		Verursacht durch Deuteronen (Kapitel IX, 3)).
um 3050	um 3050	Valenzschwingung (st) der aromatischen $\geqslant$CH-Gruppe (Kapitel III, 1)), insbesondere auch Fußnote x) Seite 20. Diese Bande verändert sich mit der Feuchtigkeit des Austauschers (Kapitel X).
2924) 2850)	2924) 2850)	Valenzschwingung (st) der —CH_2—-Gruppe. Bei ersterer handelt es sich um die asymmetrische, bei letzterer um die symmetrische Schwingung (Kapitel III, 1)).

1700 - 1600	1635	Scherenschwingung (s) des H_2O-Moleküls bzw. Knickschwingung des H_3O^+-Ions; häufig auch einfach als innere Deformationsschwingung des H_2O-Moleküls bezeichnet (Kapitel VI).
1603) 1495)	1603) 1495)	Valenzschwingung (st). Schwingungen der Ringvalenzen. Häufig bezeichnet man diese beiden Schwingungen als Skelettschwingungen des Benzolrings x) (Kapitel III, 1)).
1450	1450	Scherenschwingung (s), häufig einfach als Deformationsschwingung (d) der ——CH_2——Gruppe bezeichnet. Dieser Schwingung ist auf der Seite kleiner Wellenzahlen die asymmetrische Knickschwingung (b) der ——CH_3-Gruppe überlagert xx) (Kapitel III, 1)).
1250 - 1170	1250 - 1170	Scherenschwingung (s) des D_2O-Moleküls bzw. D_3O^+-Ions. Häufig auch einfach als innere Deformationsschwingung des D_2O-Moleküls bezeichnet (Kapitel VI).
	1190	Asymmetrische Valenzschwingung (st)der ——SO_3^--Gruppen bei Na-Form (Kapitel III, 2)).
um 1170 stark verbreitert und sehr große Intensität		Asymmetrische Valenzschwingung (st) der ——SO_3^--Gruppe bei Säure-Form. Diese steht mit dem Hydronium-Ion in starker Wechselwirkung (Kapitel III, 2), Kapitel IX).
1350) 1172)		Tritt bei Trocknung der Säure-Form auf (Kapitel IX, 2 c)).

x) Näheres über die Schwingungsarten dieser Banden s. (30) Seite 394 - 396.

xx) Von der Beimischung des Äthylvinylbenzols zum Divinylbenzol ist eine kleine Menge ——CH_3-Gruppen vorhanden.

1124) 1003)	1126) 1008)	Schwingungen, bei welchen einesteils die aromatischen Wasserstoffatome schwingen, andernteils aber der Ring ebenfalls mitschwingt (Kapitel III,2)).
1033	1038	Symmetrische Valenzschwingung (st) der Sauerstoffatome der —SO_3^--Gruppe (Kapitel III, 2)).
895		Tritt bei Trocknung der Säure-Form auf (Kapitel IX, 2 c)).
830	830	Nickschwingung (w) zweier isolierter Wasserstoffatome am Benzolring (1,4-Substitution)(Kapitel IV, 2)).
772	772	Nickschwingung (w) vier isolierter Wasserstoffatome am Benzolring (1,2-Substitution)(Kapitel IV, 2)).
666	670	Vermutlich Valenzschwingung (st) der C—S-Gruppe (Kapitel III, 3)).

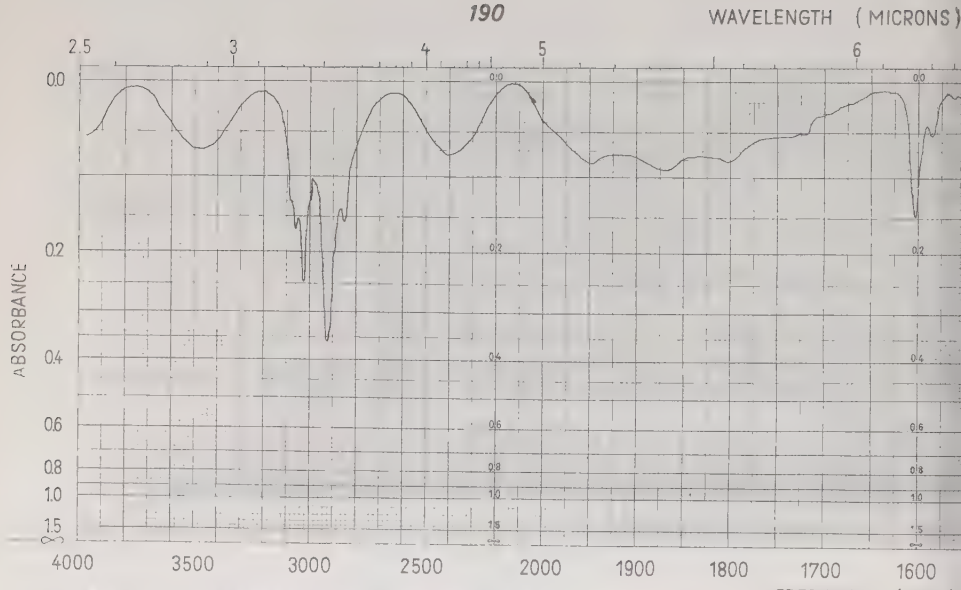


Abb. 33 Polystyrolfolie ungefähr 4,8 μ stark

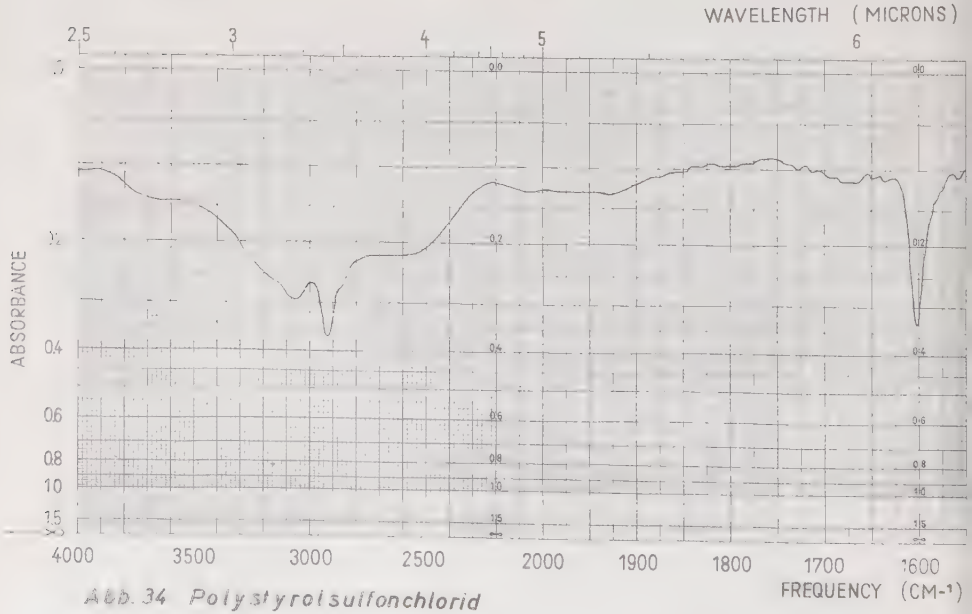
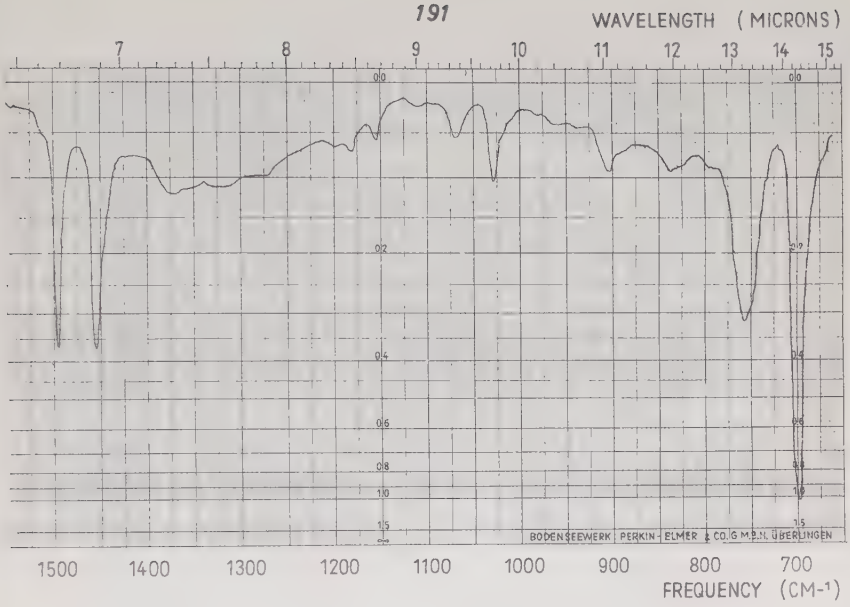


Abb. 34 Polystyrolsulfonchlorid


WAVELENGTH (MICRONS)
7
8
9
10
11
12
13
14
15
0·0
0·2
0·4
0·6
0·8
1·0
1·5
BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & CO. G.M.B.H. ÜBERLINGEN
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
FREQUENCY (CM-1)

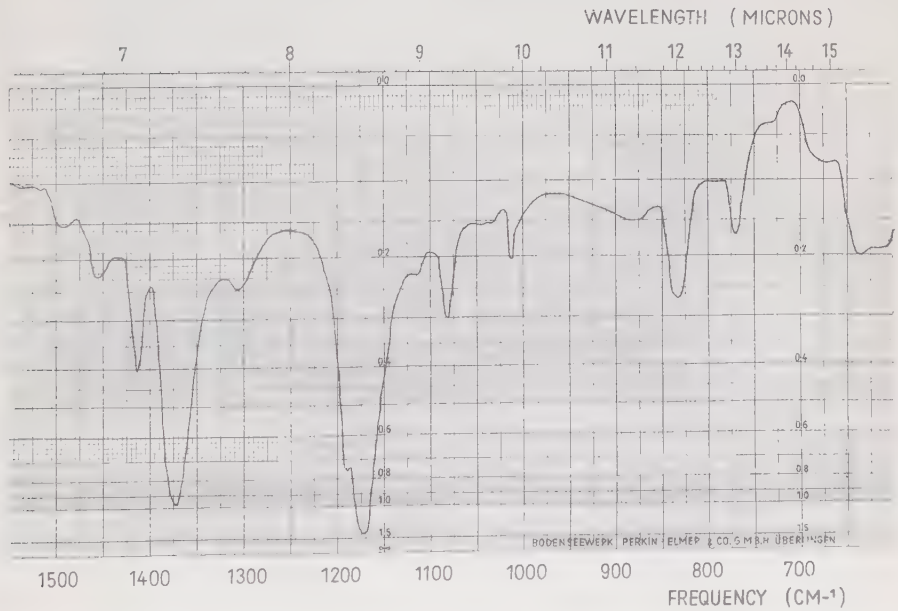

WAVELENGTH (MICRONS)
7
8
9
10
11
12
13
14
15
0·0
0·2
0·4
0·6
0·8
1·0
1·5
BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & CO. G.M.B.H. ÜBERLINGEN
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
FREQUENCY (CM-1)

Tabelle 7

Zuordnung der Banden des Polystyrols

Frequenz in cm^{-1} ungefähr	Schwingungsform und schwingende Gruppe
3026	Valenzschwingung (st) der ⩾C—H-Gruppe, d.h. der Wasserstoffatome am Benzolring. Diese Bande wird von zwei wesentlich schwächeren Banden im Bereich größerer Wellenzahlen begleitet. Die erste, etwas kräftigere, dieser beiden begleitenden Banden liegt bei 3060 cm^{-1}, die zweite, gerade noch erkennbare, bei etwas größerer Wellenzahl.
2924) 2850)	Valenzschwingung (st) der —CH_2-Gruppe. Bei ersterer handelt es sich um die asymmetrische, bei letzterer um die symmetrische Schwingung.
1603) 1495)	Valenzschwingung (st). Schwingung der Ringvalenzen. Häufig bezeichnet man diese beiden Schwingungen als Skelettschwingungen des Benzolrings x).
1455	Scherenschwingung (s)(häufig einfach als Deformationsschwingung (d) bezeichnet) der —CH_2-Gruppe. Dieser Schwingung ist auf der Seite kleiner Wellenzahlen die asymmetrische Knickschwingung (b) der —CH_3 -Gruppe überlagert (geringe Anzahl rührt von Beimengung von Äthylvinylbenzol zum zur Vernetzung verwendeten Divinylbenzol her).
757	Nickschwingung xx) (w) der 5 Wasserstoffatome am Benzolring.
697	Diese Schwingung tritt bei monosubstituierten Produkten meist zusammen mit der obigen Nickschwingung auf.

x) Näheres über die Schwingungsarten dieser Banden s. (30) Seite 394 - 396.

xx) McMURRY und THORNTON berichten (31): Die Nickschwingungen der 5 Wasserstoffatome am Benzolring treten bei Systemen der Art $C_6H_5CHR_2$ ausnahmsweise nicht im Bereich 747 - 737 cm^{-1}, sondern im Bereich 763 - 758 cm^{-1} auf.

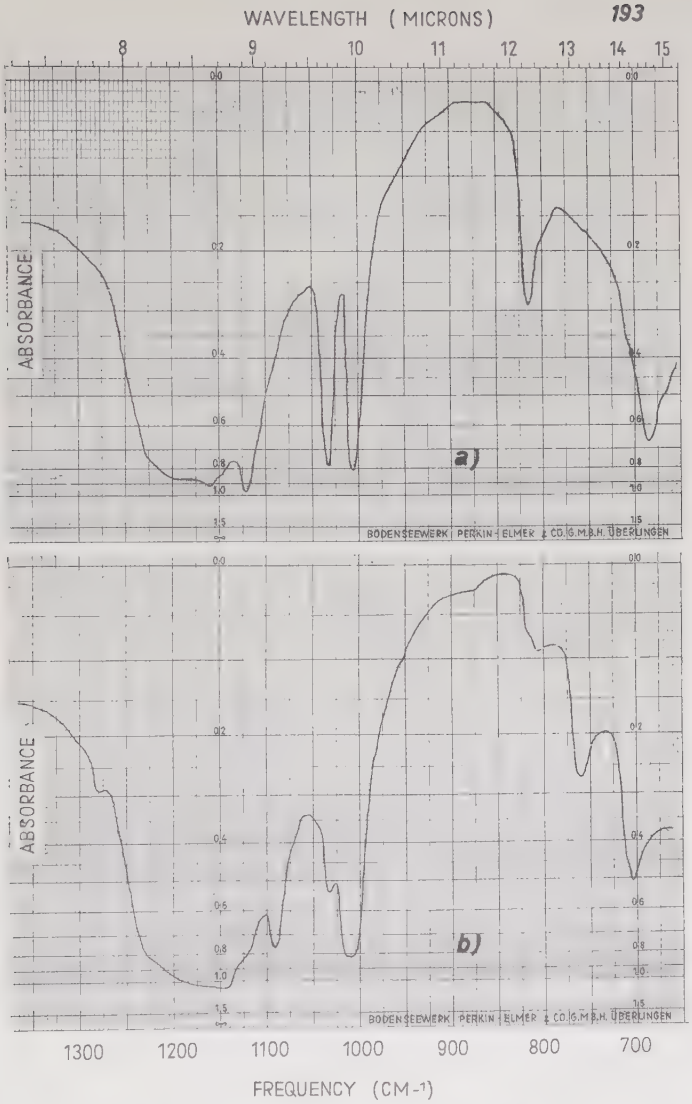


Abb. 35 a) p-Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösung)

b) o-Toluolsulfonsäure (wäßrige Lösung)

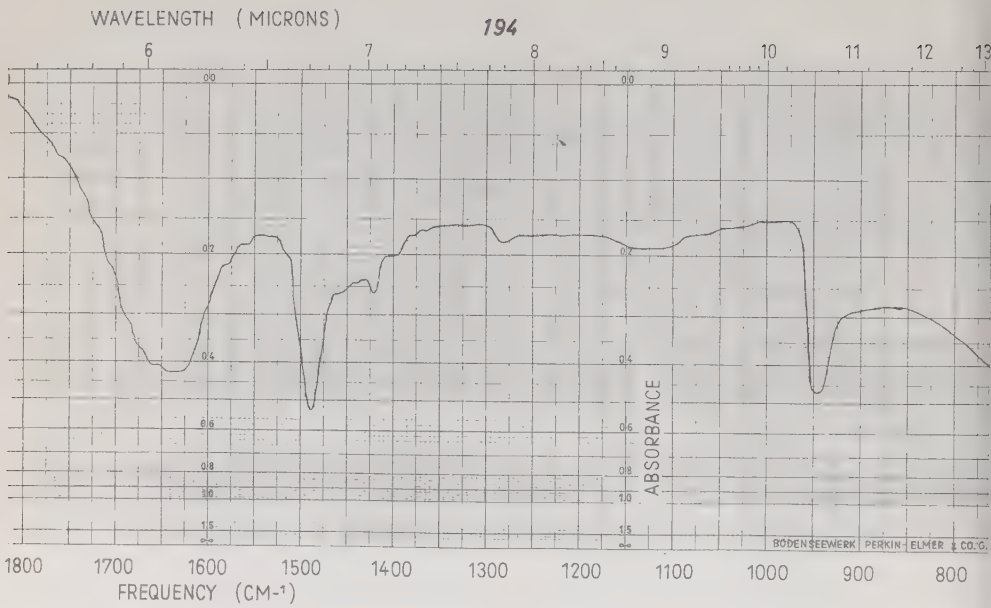


Abb. 36a $(CH_3)_4\,N\,Cl$ *(wäßrige Lösung)*

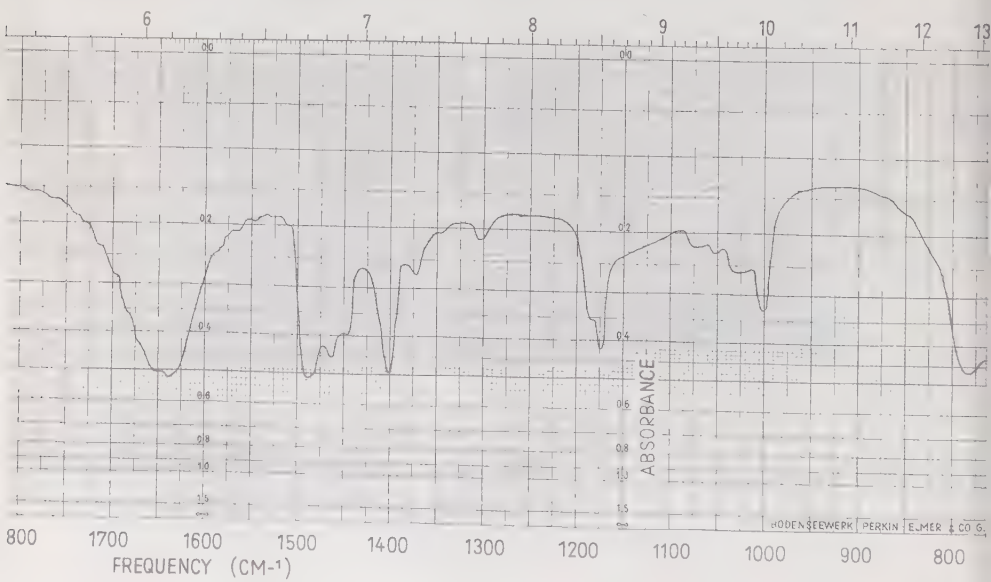


Abb. 36b $(CH_2H_5)_4\,N\,Cl$ *(wäßrige Lösung)*

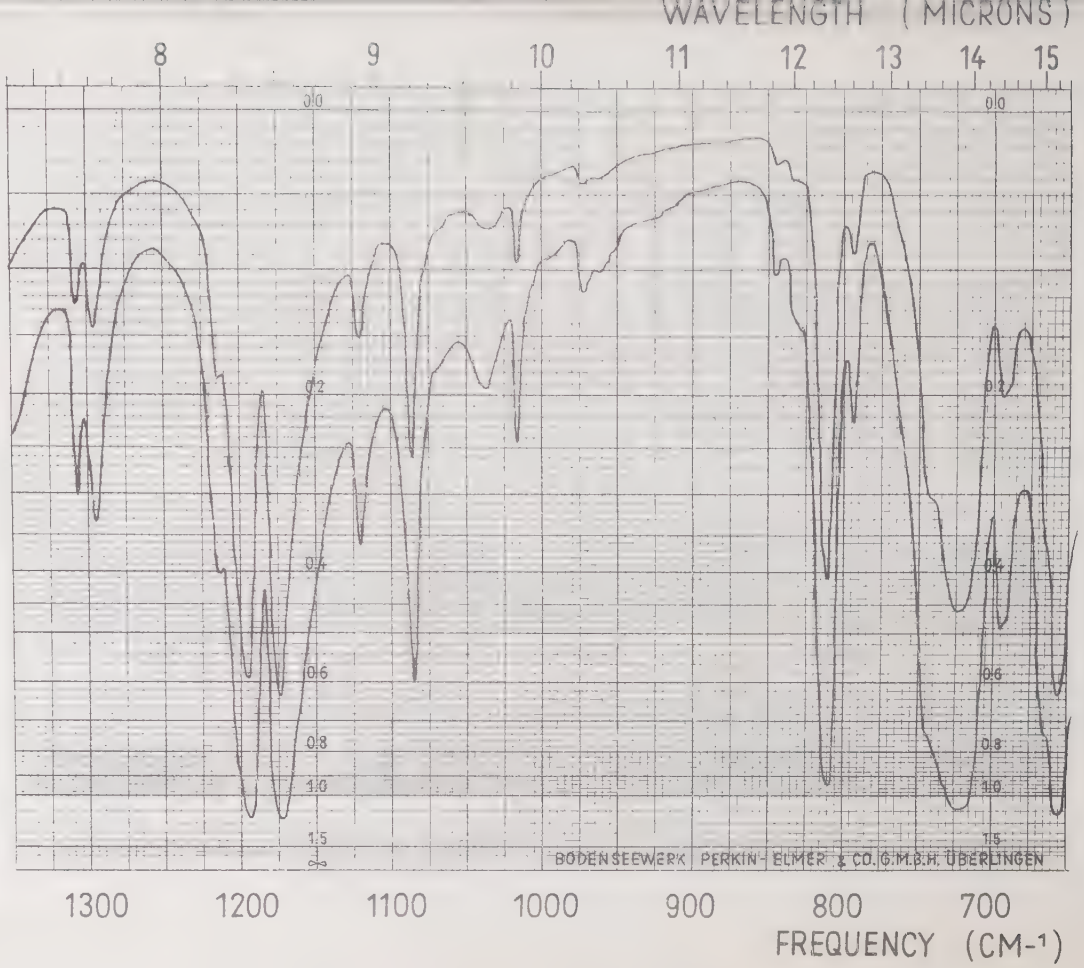


Abb. 37

Toluol-

Sulfonsäure-

Anhydrid

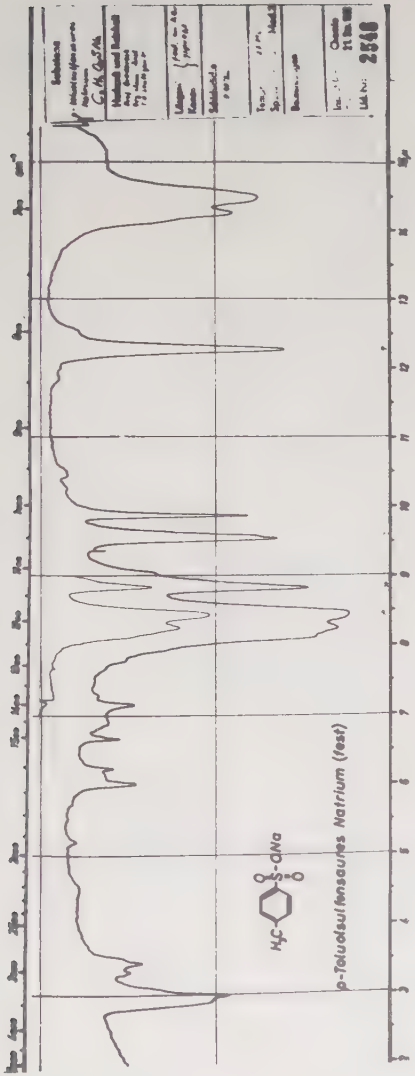


Abb.38

p-Toluolsulfonsaures Natrium (fest)

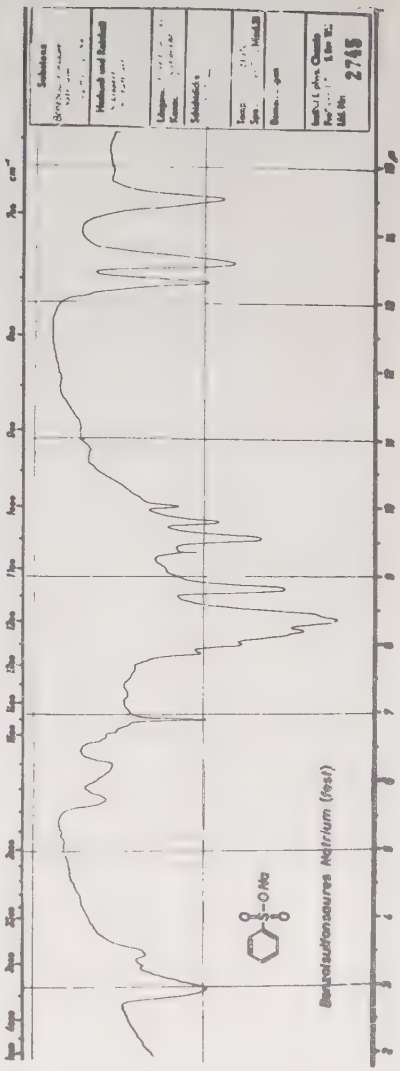


Abb.39

Benzolsulfonsaures Natrium (fest)

Die in der Physik als Frequenz ν bezeichnete Größe hat die Dimension sec^{-1} (Schwingungen/Sekunde) und wird meist in Hertz angegeben. Die als Wellenzahl bezeichnete Größe hat die Dimension cm^{-1} (Zahl der Wellen/cm) und wird in cm^{-1} angegeben.
In der vorliegenden Arbeit ist meist als Größe an der Abszissenachse der Spektren nicht "Wellenzahl", sondern "Frequenz" angeschrieben. Dies ist falsch, da als Maßeinheit stets cm^{-1}, d.h. Zahl der Wellen/cm, verwendet ist.

Nun hat es sich leider in den letzten Jahren in der chemisch-spektroskopischen Literatur eingebürgert, die Bandenlagen in cm^{-1} anzugeben und diese gemessene Größe als Frequenz ν zu bezeichnen. Dieser Fehler hat sich so weitgehend durchgesetzt, daß beispielsweise sowohl das von der Firma Perkin Elmer gelieferte Registrierpapier mit "FREQUENCY (cm^{-1})" als auch das Registrierpapier der Firma Beckman mit "FREQUENCY IN cm^{-1}" bedruckt ist.
Die Spektren in der vorliegenden Arbeit sind meist vom Originalregistrierpapier kopiert, deshalb mußte darauf verzichtet werden, diesen Fehler zu beseitigen. Der Leser möge sich aber nach diesen Ausführungen stets bewußt sein, daß es sich im Vorliegenden stets um die Größe "Wellenzahl" und nicht um die Größe "Frequenz" handelt, wenn als Maßzahl cm^{-1} angegeben ist.

Lebenslauf

Am 17. Mai 1931 wurde ich, Georg Zundel, in Tübingen als Sohn des Kunstmalers und Bauern Georg Friedrich Zundel und seiner Ehefrau Paula Zundel geboren.

Nach dem Besuch der Grundschule in Tübingen trat ich 1942 in das Uhland-Gymnasium in Tübingen ein, wo ich 1952 die Reifeprüfung ablegte. Von März bis November 1945 war ich in der Landwirtschaft tätig.

Im SS 1952 begann ich mein Studium der Fachrichtung Physik an der Ludwig-Maximilian-Universität in München, wo ich im WS 1954/55 die Vordiplomprüfung ablegte. Anschließend bereiste ich sieben Monate den Mittleren Osten und Indien und setzte darauf mein Studium im WS 1955/56 an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/Main fort. Im WS 1957/58 kehrte ich an die Ludwig-Maximilian-Universität in München zurück. Dort führte ich am Physikalisch -chemischen Institut unter der Leitung von Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. SCHWAB und Dr. H. NOLLER meine Diplomarbeit mit dem Thema "IR-Untersuchungen von Ionenaustauschern auf Polystyrolbasis, Präparationstechnik und Untersuchungsmethode" durch. Diese Diplomarbeit hat anschließend ihre Fortsetzung in vorliegender Arbeit gefunden.